ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1871

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS.
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXII.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

—

1871

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LA

POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES LIQUIDES,

PAR M. LE PROFESSEUR A. DE LA RIVE (1).

Communiqué à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, le 2 juin 1870.

Les recherches que je communique aujourd'hui à la Société font suite à celles que je lui ai communiquées il y a deux ans, et que j'ai publiées à cette époque (2). J'avais, dans mon premier travail, étudié en lui-même le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique et recherché les causes qui exercent une influence sur sa production et sur son intensité. J'avais montré que les actions qui modifient d'une manière permanente la constitution moléculaire d'un corps solide, telles, par exemple, que la transmission d'une forte décharge électrique, modifient également son pouvoir rotatoire magnétique, tandis que chez les liquides ce pouvoir n'éprouve aucune modification, soit qu'on agisse sur eux mécaniquement, soit qu'on les soumette à l'action d'une décharge ou d'un courant électri-

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, juillet 1870.

(2) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, 1868, t. XXXII, p. 193, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 57.

ques. J'avais fait remarquer l'influence que semble exercer sur l'intensité du pouvoir rotatoire magnétique la densité de la substance soumise à l'action de l'aimant, sans toutefois que cet élément soit exclusivement prépondérant; j'avais cité comme exemple le pouvoir rotatoire magnétique considérable, le plus grand connu, que possède l'alcool thallique dont la densité est énorme (3,55).

Les nouvelles recherches que je viens de terminer n'ont porté que sur les liquides, les solides présentant l'inconvénient d'avoir une constitution moléculaire trop variable de l'un à l'autre pour pouvoir conduire à des résultats généraux, et les fluides élastiques ne possédant pas assez de densité pour que les phénomènes de polarisation rotatoire magnétique puissent y être sensibles.

Mon travail se compose de cinq parties :

Dans la première, je décris l'appareil et les procédés d'expérimentation dont j'ai fait usage.

Dans la seconde, je donne les résultats que m'a fournis l'expérience en opérant sur un certain nombre de liquides très-différents les uns des autres.

Dans la troisième, j'étudie l'influence de la variation de la température sur la polarisation rotatoire magnétique des liquides.

Dans la quatrième, je cherche à déterminer le rapport qui existe entre le pouvoir rotatoire magnétique d'un mélange de deux liquides et ceux des ingrédients qui entrent dans ce mélange.

Dans la cinquième, j'expose le résultat des expériences que j'ai faites sur le pouvoir rotatoire magnétique de quelques liquides isomères.

I. — Description de l'appareil et des procédés d'expérimentation.

L'électro-aimant que j'ai employé se compose de deux cylindres de fer doux de 12 centimètres de diamètre, et de

36 de longueur, percés chacun dans son axe d'un trou cylindrique de 3 centimètres de diamètre, et entourés tous les deux d'une bobine faite d'un fil de cuivre isolé dont la longueur est de 1665^{m},50, le diamètre de 2^{mm},7, et le poids total de 92^{kg},500. Le fil de cuivre de l'une des bobines a 835^{m},80 de longueur et fait 1 555 tours formant 16 couches superposées; l'autre a 829^{m},70 de longueur, et fait 1 537 tours, formant aussi 16 couches superposées. Les deux cylindres de fer doux, entourés de leurs bobines, sont disposés sur un châssis en fonte, en face l'un de l'autre, de manière que leurs deux axes se trouvent situés sur une même ligne horizontale. Une vis, mue par une manivelle, permet de rapprocher jusqu'au contact les deux surfaces polaires intérieures, ou de les éloigner l'une de l'autre jusqu'à une distance maximum de 30 centimètres. Une barre prismatique de fer doux, terminée par deux barres plus courtes qui lui sont perpendiculaires, ayant 10 centimètres de largeur et 3 d'épaisseur, sert d'armure en unissant les extrémités, soit surfaces polaires extérieures des deux cylindres; elle peut glisser de manière à ne pas empêcher le rapprochement et l'éloignement des surfaces polaires intérieures ([1]). De fortes vis de pression maintiennent en place, quand ils sont à la distance voulue, les deux cylindres, qui risqueraient, sans cette précaution, de se rapprocher brusquement au moment de l'aimantation, et de briser les objets placés entre les surfaces polaires.

Pour les expériences sur la polarisation rotatoire, on adapte à l'ouverture du canal cylindrique dont est percé le cylindre le plus rapproché de la source de lumière, et du côté de la lumière, un prisme de Nicholl servant de polarisateur; un second prisme semblable, servant d'analyseur, est placé à l'extrémité du canal cylindrique de l'autre cylindre de fer doux. Cette extrémité est également munie

---

([1]) L'addition de cette armure augmente la puissance de l'électro-aimant dans le rapport de 3 à 2.

d'une lunette à laquelle on applique l'œil qui reçoit le rayon polarisé, et d'un cercle divisé qui se meut avec le prisme analyseur, et qui permet d'apprécier, jusqu'à une minute, la valeur de l'angle dont on tourne ce prisme. On entrepose entre les deux pôles la substance transparente sur laquelle on veut opérer, de manière qu'elle soit sur la route du rayon polarisé, qui, par conséquent, la traverse. Puis on détermine l'azimut de l'angle qui donne la teinte de passage quand on a aimanté l'électro-aimant en faisant passer un courant électrique à travers les fils qui l'entourent. Ensuite, au moyen d'un commutateur, on change le sens du courant et l'on obtient une seconde teinte de passage, éloignée de la première d'un certain angle dont on détermine également l'azimut. L'angle dont il a fallu tourner le prisme analyseur pour passer de l'une des teintes de passage à l'autre, représente le double de la rotation du plan de polarisation. C'est cet angle que j'ai toujours mesuré et que j'appelle, pour être plus bref, l'*angle de rotation*. Avec un peu d'habitude l'opération se fait très-vite et d'une manière très-exacte; on reçoit dans l'un des yeux le rayon polarisé, et l'on regarde avec l'autre, au moyen d'une loupe, la graduation du cercle mobile. Je n'insiste pas sur d'autres détails faciles à comprendre; je me borne seulement à ajouter que la source lumineuse dont j'ai fait usage était celle fournie par un bec de gaz d'éclairage disposé de façon à donner une lumière blanche très-vive.

Les liquides sur lesquels j'opère sont renfermés dans des tubes hermétiquement clos à leurs deux extrémités par des obturateurs en verre, ce qui exige qu'on tienne compte de l'influence de ces obturateurs sur la rotation, influence qui n'est point nulle, ainsi que je m'en suis assuré en opérant avec des tubes vides, mais qui est variable avec la nature et l'épaisseur du verre. Pour me dispenser de cette correction, j'ai disposé les tubes entre les surfaces polaires de l'électro-aimant de manière qu'ils pénètrent par leurs deux extrémités, jusqu'à 1 centimètre environ, dans l'inté-

rieur du canal cylindrique dont est percé chacun des cylindres de fer doux, et dont le diamètre est plus grand que celui des tubes. La théorie indique et l'expérience confirme pleinement l'indication de la théorie, à savoir que la portion des tubes, et par conséquent les obturateurs, qui est placée dans l'intérieur du fer de l'électro-aimant, n'éprouve aucune influence quelconque du magnétisme développé par le courant électrique, et que cette influence ne s'exerce que sur la portion du tube que je peux appeler *interpolaire*, par conséquent seulement sur la colonne liquide dont la longueur est égale à la distance des deux surfaces polaires [1].

Une seconde correction qu'il m'aurait fallu faire est celle relative aux variations d'intensité du courant qui aimante l'électro-aimant; j'aurais été obligé de mesurer cette intensité à chaque expérience, ce qui aurait été assez compliqué et toujours passablement long. Pour m'en dispenser, j'ai disposé à la suite l'un de l'autre, au moyen d'un ajustage, deux tubes parfaitement semblables, dont l'un était rempli du liquide sur lequel on voulait opérer, et l'autre d'eau distillée, chaque tube étant muni de ses deux obturateurs. L'un des tubes était placé dans l'espace interpolaire de façon à éviter l'influence des obturateurs; l'autre, qui était comme le prolongement du premier, était placé tout entier dans l'intérieur du canal cylindrique de l'une des branches de l'électro-aimant; le premier éprouvait seul l'action du magnétisme, le second n'en éprouvait pas la moindre influence; aussi la rotation du rayon polarisé qui les traversait successivement tous les deux n'avait lieu que dans le

---

(1) J'ai fait un très-grand nombre d'expériences pour confirmer l'exactitude de ce principe; ainsi j'ai placé dans l'intérieur de l'un des cylindres de l'électro-aimant des tubes de 10 et 15 centimètres de longueur remplis de sulfure de carbone, et jamais ils n'ont produit aucun effet sur le rayon polarisé qui le traversait, lors même que l'aimantation était très-forte; mais lorsqu'une des extrémités du tube ressortait de quelques millimètres seulement, il y avait un effet produit.

tube interpolaire. On pouvait, avec la plus grande facilité, mettre dans l'espace interpolaire tantôt l'un, tantôt l'autre des tubes et obtenir ainsi, au moyen d'observations alternantes qui ne duraient chacune que quelques instants, les angles moyens de rotation de l'eau et du liquide, qui se trouvaient être indépendants de toute variation dans l'intensité du courant, variation qui était du reste à peu près nulle pendant la durée d'une même expérience. D'une expérience à l'autre, cette intensité pouvait varier sans qu'il en résultât le moindre inconvénient, puisque, le coefficient cherché étant le rapport entre la rotation du liquide et celle de l'eau distillée, ce qu'il importait, c'est que ces deux rotations fussent déterminées dans chaque cas sous l'influence de la même intensité. Du reste, la variation d'intensité du courant électrique était si faible pendant les premières heures des expériences que j'aurais presque pu me passer de ces précautions, ce que je n'ai pourtant jamais fait ([1]).

Il m'est seulement arrivé, quand le liquide sur lequel j'opérais n'était pas très-transparent, de ne pas unir le tube qui le contenait à celui qui renfermait l'eau distillée, afin que le rayon polarisé ne fût pas appelé à les traverser tous les deux successivement; mais je me bornais à placer alternativement l'un et l'autre tube dans l'espace interpolaire, ce qui pouvait se faire rapidement et ce qui revenait au même; mais c'était moins commode.

La plupart de mes expériences ont été faites en donnant à la colonne liquide interposée entre les surfaces polaires, une longueur de 10 centimètres. Mais comme je n'avais

---

([1]) La pile que j'ai employée était une pile Bunsen de grande dimension composée de 40 à 50 couples chargés avec acide azotique et acide sulfurique étendu (9 parties d'eau sur 1 d'acide); je n'ai pas trouvé grand avantage à employer une pile plus forte (de 60 couples, par exemple), parce que le fil de l'électro-aimant se réchauffait assez fortement. Ce qui contribuait à rendre constante l'intensité du courant produit par cette pile, c'est le peu de durée de chaque expérience, et par conséquent la discontinuité qui avait lieu dans le passage du courant.

pas toujours une quantité suffisante de liquide pour en remplir un tube de la dimension nécessaire pour obtenir cette longueur, j'ai dû quelquefois me contenter d'une longueur moindre, en ayant soin, pour que la comparaison fût bien exacte, de donner, dans chaque cas, à la colonne d'eau la même longueur [1]. Je partais du principe que le rapport entre les angles de rotation n'est pas influencé par la longueur absolue des colonnes liquides, pourvu que cette longueur soit la même pour les deux liquides qu'on compare. Ce principe résulte, du reste, de celui qu'avait établi M. Verdet, dans ses belles recherches sur la polarisation rotatoire, en montrant que la rotation est proportionnelle à l'épaisseur de la substance soumise à l'action maguétique, pourvu que l'intensité de cette action reste la même, lors même que l'épaisseur varie. Cependant j'ai voulu m'assurer directement qu'il en est bien ainsi, et je rapporterai ici brièvement les expériences que j'ai faites dans ce but; ce qui, en donnant une idée des grandeurs absolues des rotations que j'ai obtenues [2], indiquera en même temps d'une manière assez exacte la puissance magnétique de l'appareil avec lequel j'ai opéré.

J'ai rempli successivement un tube long de 30 centimètres et de 2 centimètres de diamètre, d'eau distillée, d'alcool rectifié (densité 0,804), de sulfure de carbone et d'iodure d'éthyle, substances que j'ai choisies parmi celles dont les pouvoirs rotatoires magnétiques diffèrent le plus.

J'ai placé le tube entre les deux pôles magnétiques de manière à donner successivement à la colonne liquide interpolaire les longueurs de 25, de 20, de 15, de 10 et de

---

(1) Je dois rappeler que le diamètre de la colonne n'exerce aucune influence sur la grandeur absolue de la rotation, c'est la longueur seule qui influe. J'ai constaté directement ce résultat par l'expérience dans le Mémoire que j'ai rappelé plus haut.

(2) La pile dont je me servais n'était composée que de 40 couples; avec une pile plus forte j'ai obtenu, comme on le verra, dans d'autres expériences des rotations plus considérables.

5 centimètres, en rapprochant d'autant les surfaces polaires, rapprochement qui augmentait l'intensité de l'action magnétique, sans toutefois que cette augmentation compensât tout à fait, pour la grandeur de la rotation, la diminution qu'y apportait le raccourcissement de la colonne.

Comme les expériences ont été faites sur chaque liquide à des moments différents, et par conséquent avec une intensité différente du courant qui produisait l'aimantation, on ne peut comparer entre eux que les résultats obtenus sur chacun des liquides en particulier, ce qui suffit pour le but que je me suis proposé. Quant à la comparaison des liquides entre eux qui doit donner leur pouvoir rotatoire magnétique spécifique, elle fera l'objet du paragraphe suivant.

Je me borne, pour ne pas allonger, à donner pour chacun des quatre liquides soumis successsivement à l'expérience les angles de rotation observés pour les longueurs 25 et 5 centimètres, la force magnétique restant constante pendant la durée de l'expérience sur un même liquide.

Longueur de la colonne liquide.	Angles de rotation.			
	Eau.	Alcool.	Sulfure de carbone.	Iodure d'éthyle.
25^{c}	11°.20′	9°.30′	33°	26°.10′
5	9.15	7.45	27	19.40

Il résulte de ce tableau que le rapport entre les rotations pour des longueurs variant de 25 à 5 centimètres est pour chacun des quatre liquides 1,22, c'est-à-dire le même, lors même que les grandeurs absolues de ces rotations sont très-différentes. Ainsi pour avoir le pouvoir magnétique d'un liquide rapporté à celui de l'eau pris pour unité, il suffit de donner, dans chaque expérience, à la colonne d'eau la même longueur qu'à la colonne du liquide sur lequel on opère, quelle que soit du reste la longueur absolue de ces deux colonnes.

Remarquons encore qu'il résulte des nombres contenus dans le tableau qui précède qu'on ne gagne pas beaucoup en augmentant la longueur du trajet du rayon polarisé à travers le liquide, vu que la force magnétique, comme nous l'avons remarqué, diminue à mesure qu'on éloigne les surfaces polaires pour allonger la colonne liquide. Il est vrai que l'augmentation et la diminution ne suivent pas la même loi, puisqu'on obtient une rotation moindre pour de petites colonnes liquides que pour des plus grandes; mais la différence n'est pas très-considérable

On peut calculer quel est l'accroissement qu'éprouve la force magnétique à mesure que la distance entre les pôles diminue. En effet, sachant que, pour une force magnétique constante, la rotation est proportionnelle à la longueur de la colonne liquide, que par conséquent elle serait, pour chacun des liquides à 5 centimètres de longueur, un cinquième de ce qu'elle est à 25, on trouve qu'on aurait pour l'eau 2°16′ au lieu de 9°15′, pour l'alcool 1°54′ au lieu de 7°45′, pour le sulfure de carbone 6°6′ au lieu de 27 degrés, pour l'iodure d'éthyle 4°50′ au lieu de 19°40′. D'un autre côté, sachant que la rotation est proportionnelle à la force magnétique, on peut facilement déterminer de combien cette force a augmenté, par le fait que la distance des pôles n'est plus que de 5 centimètres au lieu d'être restée de 25 centimètres. Il n'y a qu'à prendre pour cela le rapport entre les rotations telles qu'elles seraient si les pôles n'avaient pas été rapprochés et ce qu'elles sont réellement, la distance interpolaire n'étant plus que de 5 centimètres. Or, pour chacun des quatre liquides, ce rapport est de 4,1 à peu près, plutôt un peu moindre, environ 4,08; ce qui prouve que pour une distance des surfaces polaires devenue cinq fois moindre, la force magnétique est devenue seulement quatre fois plus considérable, du moins avec l'appareil dont je me suis servi. Il est probable qu'avec des électro-aimants dont les surfaces polaires seraient moins grandes, l'éloignement de ces surfaces produirait une dimi-

nution plus grande de la force magnétique. C'est au reste ce qu'a vérifié M. Verdet dans son premier Mémoire sur la polarisation rotatoire magnétique ([1]), dans lequel il a établi les deux lois importantes que nous avons rappelées, savoir : *que la rotation du plan de polarisation est proportionnelle à l'intensité de l'action magnétique et qu'elle est également proportionnelle à l'épaisseur de la substance traversée par le rayon polarisé, l'intensité de l'action magnétique restant constante.*

Il me semble qu'on pourrait appliquer utilement le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique à la détermination de l'intensité de la force qui existe entre deux pôles magnétiques, dans ce que Faraday appelle le *champ magnétique.* Il n'y aurait qu'à placer entre les surfaces polaires un liquide dont le coefficient de polarisation rotatoire magnétique serait bien connu, en ayant soin de le renfermer dans un tube hermétiquement clos à ses deux extrémités par deux disques en verre; puis on déterminerait l'angle de rotation avec ce liquide dans chaque cas où l'on aurait besoin de connaître l'intensité du champ magnétique ([2]). Le rapport entre ces divers angles qu'on obtiendrait donnerait le rapport entre les intensités correspondantes des champs magnétiques. Ce procédé pourrait s'appliquer à toute espèce de forme d'électro-aimant; il faudrait seulement adapter à l'électro-aimant un appa-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLI, p. 408 et suivantes.

([2]) Il faudrait avoir soin de se servir toujours du même tube rempli du même liquide qui servirait d'étalon, et de déterminer préalablement la rotation qu'il produirait sur le rayon polarisé sous l'influence d'une force magnétique qui servirait d'unité. On devrait choisir pour étalon un liquide susceptible d'être toujours reproduit identique; l'eau distillée serait sans doute la meilleure; mais pour de faibles intensités, le sulfure de carbone, qu'on peut également se procurer parfaitement pur, serait préférable à cause de sa sensibilité trois fois plus grande. Je crois qu'on ferait bien de prendre pour unité la force du champ magnétique correspondante à une rotation de 5 degrés produite par une colonne liquide longue de 5 centimètres avec une distance interpolaire de 5 centimètres également; il serait facile ensuite de ramener cette unité à une autre unité magnétique.

reil destiné à produire la polarisation rotatoire magnétique, appareil qui ne gênerait nullement toutes les autres expériences qu'on voudrait faire avec cet électro-aimant, en particulier celles relatives au diamagnétisme.

II. — Détermination du pouvoir magnéto-rotatoire spécifique de quelques liquides.

Je désigne sous le nom de *pouvoir magnéto-rotatoire spécifique* le rapport qui existe entre le pouvoir rotatoire magnétique d'un corps et celui de l'eau distillée qui sert d'unité. Après divers essais, je me suis arrêté, comme je l'ai dit, à donner, dans toutes les expériences qui suivent, sauf de rares exceptions que j'indiquerai, une longueur de 10 centimètres à la colonne liquide placée entre les pôles, longueur qui, par conséquent, représente la distance des deux surfaces polaires. On se rappelle que, pour éviter l'influence des obturateurs, on fait pénétrer le tube qui contient le liquide soumis à l'expérience, de 1 centimètre environ, par chacune de ses extrémités, dans les cylindres de fer doux de l'électro-aimant.

En produisant l'aimantation au moyen d'une pile de Bunsen de 60 couples, j'ai obtenu, dans ces conditions, avec l'eau distillée, un angle de 13 degrés pour la rotation totale; avec une pile de 50 à 40 couples, cet angle n'a plus été que de 12 à 9 degrés, suivant la force de la pile.

Je vais exposer maintenant les résultats auxquels je suis parvenu en opérant sur quelques liquides que j'ai choisis aussi différents que possible les uns des autres.

Alcool.

Cinq séries d'expériences, composées chacune de plusieurs observations faites comparativement sur l'alcool rectifié (densité 0,804) et l'eau, m'ont donné :

Alcool.	Eau.	Rapport.
10°.40′	12°.10′	0,876
7.20	8.20	0,873
8.30	9.40	0,879
9.20	10.40	0,875
7.58	9. 5	0,877
	Moyenne........	0,876

Pour qu'on puisse juger des différences que présentent les observations consécutives d'une même série, observations dont je me suis borné à donner les moyennes, je transcris ici en détail celles dont se compose la cinquième. La première colonne indique l'azimut de l'une des teintes sensibles, la seconde l'azimut de l'autre teinte sensible, la troisième la différence de ces deux angles qui représente la rotation totale. Les observations sur l'eau et l'alcool ont alterné, mais on s'aperçoit facilement que pendant la durée de l'expérience l'intensité de l'aimantation n'a pas varié sensiblement.

Alcool.

16°.55′	9°	7°.55′
17	9.5′	7.55
17	9	8
17	9	8
17	9	8
Moyenne de la rotation......		7.58

Eau.

17°.30′	8°.20′	9°.10′
17.25	8.15	9.10
17.25	8.20	9. 5
17.25	8.25	9
17.25	8.25	9
17.25	8.20	9. 5
17.25	8.20	9. 5
Moyenne de la rotation......		9. 5

Cette expérience donne, en prenant le rapport entre 7°58′ et 9°5′, le nombre 0,877 qui représente le pouvoir magnéto-rotatoire spécifique de l'alcool, résultant de cette série. On a opéré de même pour les séries qui ont donné 0,876, 0,873, 0,879, et 0,875. En général, sauf de rares exceptions, les observations d'une même série dont on prenait la moyenne, ne différaient jamais les unes des autres de plus de 10 minutes, et même c'était l'exception.

Sulfure de carbone.

Trois séries d'expériences m'ont donné :

Sulfure.	Eau.	Rapport.
32°.10′	10°.20′	3,130
31.10	10	3,116
29.30	9.20	3,160

Les expériences de la troisième série ont été faites avec du sulfure de carbone préparé à Paris, et probablement un peu plus pur que celui avec lequel j'avais opéré d'abord. Je crois donc qu'il faut se borner à prendre la moyenne des deux premières séries, savoir 3,123, pour le coefficient de la polarisation magnéto-rotatoire spécifique du premier échantillon de sulfure de carbone dont je me suis servi, et 3,16 pour celui du sulfure de carbone de Paris, d'une densité de 1,270.

Je ne transcris pas ici le tableau des observations dont se compose chaque série, parce qu'elles diffèrent très-peu les unes des autres (à peine de 3 ou 5 minutes), ce qui tient à l'exactitude avec laquelle on peut saisir, avec le sulfure de carbone, les teintes sensibles qui sont si prononcées et par conséquent si nettes. Il en est de même pour les trois liquides qui suivent :

Composés d'éthyle.

Oxyde d'éthyle.	Eau.	Rapport
8°.20′	10°.10′	0,838
Bromure d'éthyle.		
12°	10	1,200
Iodure d'éthyle.		
22° 20′	10	2,233

Acide sulfurique.

L'acide sulfurique est de tous les liquides celui sur lequel les expériences ont été le plus difficiles, ce qui tient à deux causes : la première à la difficulté que j'ai eue à me procurer de l'acide sulfurique bien pur et bien concentré, la seconde à la facilité avec laquelle l'acide sulfurique concentré absorbe l'humidité de l'air; absorption qui, en l'altérant, modifie singulièrement son pouvoir magnéto-rotatoire.

Trois séries d'expériences faites sur de l'acide sulfurique acheté chez un marchand de produits chimiques à Genève m'ont donné :

Acide sulfurique.	Eau.	Rapport.
8°	9°.50′	0,814
7.55′	9.45	0,812
9	11	0,818
Moyenne........		0,8147

Plus tard, de l'acide sulfurique provenant de la fabrique de M. Rousseau, de Paris, m'a donné, dans trois séries d'expériences, les résultats suivants :

Acide sulfurique.	Eau.	Rapport.
7°.50′	9°.40′	0,810
7.20	9.15	0,792
7.20	9.13	0,796
Moyenne........		0,799

Ce nombre 0,799, auquel je peux substituer 0,800 sans erreur sensible, exprime donc le pouvoir magnéto-rotatoire spécifique de l'acide sulfurique de Paris ; il m'a servi plus tard pour le calcul des résultats que j'ai obtenus en opérant sur des mélanges en diverses proportions de ce même acide et de l'eau.

Je transcris ici la dernière série des observations faites sur cet acide :

Acide.

16°.35′	9°.15′	7°.20′
16.30	9.15	7.15
16.45	9.15	7.30
16.40	9.20	7.20
16.40	9.20	7.20
16.40	9.20	7.20
16.40	9.20	7.20
Moyenne de la rotation......		7.20

Eau.

17°.30′	8°.20′	9°.10′
17.40	8.20	9.20
17.35	8.20	9.15
17.30	8.20	9.10
Moyenne de la rotation......		9.13

On obtient, en prenant le rapport entre 7° 20′ et 9° 13′ le nombre 0,796 qui représente le pouvoir magnéto-rotatoire spécifique donné par cette série.

Enfin, j'ai dû à l'obligeance de M. le professeur Marignac une certaine quantité d'acide sulfurique mono-hydraté (HO, SO^3), préparé par lui-même, sur la pureté duquel je pouvais par conséquent parfaitement compter. Cet acide m'a donné, dans deux séries d'expériences, les résultats suivants :

HO SO³	Eau	Rapport.
7°.00′	9°.20′	0,750
7.15	9.40	0,750

Je rapporte ici les observations de la première série, celles de la seconde ne présentent aucune différence entre elles.

Acide (HO,SO^3).

16°.15′	9°.25′	6°.50′
16.20	9.20	7.00
16.25	9.30	6.55
16.30	9.20	7.10
16.25	9.20	7.05
16.20	9.20	7.00
Moyenne de la rotation......		7°

Eau.

17°.40′	8°.20′	9°.20′
17.40	8.20	9.20
17.40	8.20	9.20
Moyenne de la rotation......		9.20

En prenant le rapport entre 7 degrés et 9°20′ on obtient le nombre 0,750.

Ayant voulu plus tard me resservir du même acide pour de nouvelles expériences, je trouvai une augmentation sensible dans son pouvoir magnéto-rotatoire qui était devenu 0,761 ; une troisième expérience me donna 0,768 et une quatrième 0,774. Soupçonnant que ces changements provenaient de l'altération qu'éprouvait l'acide par l'effet de l'eau hygrométrique qu'il absorbait chaque fois qu'on le transvasait du tube à expérience dans le flacon destiné à le contenir, et réciproquement, je repris une portion du même acide qui n'avait pas servi, j'eus soin de l'introduire

dans un tube dont les deux obturateurs furent scellés avec soin, de manière que l'intérieur du tube ne pût avoir aucune communication avec l'air extérieur. Je soumis plusieurs fois à l'action de l'aimant, à des époques différentes, l'acide ainsi renfermé, et je retrouvai toujours le coefficient 0,750, ou du moins un coefficient très-rapproché, tel que 0,749 et 0,751.

La différence assez remarquable qui existe, sous le rapport qui nous occupe, entre le coefficient de polarisation magnéto-rotatoire de l'acide sulfurique de Paris (0,800), et celui de l'acide sulfurique mono-hydraté de M. Marignac (0,750), me paraît d'autant plus étonnante que la densité de ces deux acides est presque la même, celle de l'acide de Paris étant 1,842 à 13 degrés, et celle de l'acide de M. Marignac étant 1,832 à 20 degrés. Il est vrai que celui de Paris présente une légère teinte brunâtre et a une certaine odeur empyreumatique qui semble indiquer la présence de quelque substance étrangère, tandis que l'autre acide est parfaitement incolore et transparent, et n'a pas la moindre odeur.

Acide sulfureux.

J'ai fait quatre séries d'expériences sur l'acide sulfureux anhydre liquéfié, en ayant soin que le tube qui le contenait et les obturateurs qui fermaient le tube fussent suffisamment solides. La première série a été faite en aimantant l'électro-aimant avec le courant de la pile de 60 couples Bunsen, les trois autres avec la pile de 40 à 50 couples ; les expériences ont été singulièrement concordantes. Voici pour chaque série le résultat des observations.

Acide sulfureux.	Eau.	Rapport.
15°.10'	12°.10'	1,246
13.40	11	1,241
12	9.40	1,241
13.40	11	1,241

Soupçonnant que le premier résultat était dû à ce que la température de l'acide était plus basse, j'ai pris de l'acide sulfureux à la température de 4 à 5 degrés, et j'ai obtenu :

Acide sulfureux.	Eau.	Rapport.
14°	11°	1,272

Puis, l'acide s'étant réchauffé, et étant parvenu à la température de la chambre (12 à 13 degrés), j'ai eu de nouveau 1,241.

Une autre série d'expériences faites quelques jours plus tard m'a redonné le nombre 1,241; mais, la chambre s'étant réchauffée, je n'ai plus obtenu que 1,233, puis à la fin de l'expérience 1,207, la température de la chambre s'étant élevée jusqu'à 20 degrés.

Ces variations, si considérables pour de petits changements de température, tiennent à la grande dilatabilité de l'acide sulfureux anhydre liquéfié.

Nous verrons en effet, dans le paragraphe suivant, l'influence marquée qu'exerce la température sur le pouvoir magnéto-rotatoire des liquides, influence qui est liée avec leur dilatabilité.

Nous pouvons donc, je crois, prendre sans erreur sensible, pour le coefficient de la polarisation magnéto-rotatoire spécifique de l'acide sulfureux à 12 degrés, le nombre 1,240.

L'acide sulfureux, dissous dans l'eau en quantité suffisante pour que l'eau en soit saturée, a donné :

Eau acidulée.	Eau.	Rapport.
12°	11°	1,100

On sait que l'eau dissout 50 fois son volume d'acide sulfureux gazeux. L'acide sulfureux gazeux, même sous la pression de trois atmosphères, ne m'a présenté aucune trace de polarisation magnéto-rotatoire.

Je ne ferai que mentionner, sans y insister longuement, quelques expériences faites sur d'autres liquides, sur les essences en particulier.

L'essence d'orange et l'essence de citron ne m'ont donné que des résultats peu satisfaisants à cause de la difficulté qu'on éprouve, avec ces liquides qui ont une polarisation rotatoire naturelle, à déterminer la teinte sensible; l'essence de copahu se prête mieux à l'expérience. J'ai d'abord déterminé, dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire avec une colonne liquide longue de 10 centimètres, la polarisation rotatoire naturelle, qui s'est trouvée être de 20°30'. L'analyseur placé de manière à donner la teinte sensible, sans l'action de l'aimant, marquait 124°30'. Aimantant dans un sens on a retrouvé la teinte sensible à 118°45', et aimantant dans l'autre sens on a retrouvé cette même teinte à 130°20', ce qui donne pour le double de la polarisation magnéto-rotatoire 11°35', celle de l'eau étant 8°45' dans les mêmes circonstances; on obtient ainsi, pour le coefficient de la polarisation magnéto-rotatoire spécifique de l'essence de copahu 1,320. Remarquons que, à partir de la teinte sensible naturelle qui correspond à l'azimut de 124°30', les deux rotations magnétiques donnent des angles sensiblement égaux (5°45' et 5°50') à gauche et à droite de l'azimut de 124°30'.

Il n'en est pas de même de l'essence de térébenthine, dont la polarisation rotatoire naturelle est plus considérable. A partir de 145°45', angle qui correspond à la teinte sensible naturelle, on a, suivant le sens de l'aimantation 141 degrés et 151°20', ce qui donne 4°40' dans un sens, et 5°40' dans l'autre, en tout 10°20' pour le double de l'angle de la polarisation magnéto-rotatoire; or, l'angle correspondant étant pour l'eau de 8°40', on a pour le coefficient de la polarisation magnéto-rotatoire spécifique de l'essence de térébenthine le nombre 1,192. Je n'attache pas une grande importance à ce nombre, à cause de la dif-

ficulté qu'on rencontre à se procurer de l'essence de térébenthine d'une composition toujours la même.

J'en dirai autant de la créozote du commerce sur laquelle j'ai fait plusieurs expériences, dont je me bornerai à citer une seule, qui m'a donné 2,259 pour le coefficient de polarisation magnéto-rotatoire spécifique.

Créozote.	Eau.	Rapport.
19°.20'	9	2,259

Nous ne discuterons pas dans ce moment les résultats que nous venons de consigner dans ce paragraphe II; nous y reviendrons à la fin de ce travail, alors que nous aurons quelques données de plus pour en tirer des conséquences.

III. — Influence de la température sur la polarisation magnéto-rotatoire des liquides.

Suivant quelques physiciens, l'élévation de la température augmente le pouvoir magnéto-rotatoire des corps solides (du verre par exemple); suivant d'autres, elle le diminue; il est probable que ces divergences tiennent aux inégalités de la dilatation, suivant la direction dans laquelle on l'observe, que présentent les solides, surtout ceux qui, comme le verre, ont une structure qui n'est point uniforme. Les liquides sont, pour ce genre d'observations, bien préférables aux solides à cause de l'uniformité de leur dilatation dans toutes les directions également. Chez tous ceux que j'ai étudiés en assez grand nombre, le pouvoir magnéto-rotatoire diminue avec l'élévation de la température; nous en avons déjà vu un exemple frappant dans l'acide sulfureux anhydre liquéfié; il est évident que, comme je l'ai déjà remarqué, c'est à sa grande dilatabilité [1] que sont dues

(1) Le coefficient de dilatabilité de l'acide sulfureux liquide est de $\frac{160}{10000}$ à 10 degrés et de $\frac{364}{100000}$ à 80 degrés, c'est-à-dire presque égal à celui de l'air.

les variations considérables qu'éprouve son coefficient de polarisation magnéto-rotatoire, qui de 1,272 qu'il est à 4 degrés, devient 1,240 à 12 degrés et 1,207 à 20 degrés.

L'essence de térébenthine et la créozote présentent aussi une diminution sensible dans leur pouvoir magnéto-rotatoire à mesure qu'on élève leur température; ainsi la rotation qui est, pour l'essence de térébenthine, de 10 degrés à la température de 12 degrés C., n'est plus que de 9 degrés à la température de 80 degrés C.

Cette même rotation qui est, pour la créozote, de 19 degrés à la température de 12 degrés C., n'est plus que de 17°35′ à la température de 80 degrés C. Malheureusement, je n'ai pu me servir des expériences sur l'essence de térébenthine et sur la créozote pour chercher le rapport qui peut exister entre l'augmentation de leur volume et la diminution de leur pouvoir magnéto-rotatoire; j'aurais été obligé pour cela de déterminer directement leurs coefficients de dilatation, ne pouvant me fier aux coefficients qui leur sont attribués à cause des différences de composition que présentent, comme je l'ai dit plus haut, ces deux liquides suivant les échantillons qu'on soumet à l'expérience.

Je me suis borné à faire cette comparaison sur cinq liquides assez différents les uns des autres, que j'ai pu me procurer très-purs et dont les coefficients de dilatation ont été déterminés avec beaucoup de soin par divers physiciens et en particulier par M. Isidore Pierre.

Ces cinq liquides sont l'alcool rectifié (densité 804), l'iodure d'éthyle, l'alcool amylique, l'eau et l'acide sulfurique mono-hydraté (HO, SO^3). Je me suis servi pour les quatre premiers des tables de dilatation données par M. Isidore Pierre et pour l'acide sulfurique de celle de Muncke.

Le tube qui renfermait le liquide sur lequel on opérait était entouré d'un manchon en métal d'un diamètre quadruple du diamètre du tube; ce manchon était rempli d'eau; une lampe à alcool permettait de réchauffer graduellement

cette eau dont un thermomètre indiquait constamment la température; on avait soin d'attendre dans chaque expérience que le thermomètre fût devenu stationnaire, afin d'être sûr que le liquide intérieur avait bien la température de l'eau ([1]). On avait pris la précaution de laisser dans le tube une bulle d'air qui n'était point sur le trajet du rayon polarisé, afin que le liquide pût se dilater librement; le tube lui-même n'augmentait pas sensiblement de volume, ce qui faisait que la colonne liquide ne changeait pas de longueur, mais diminuait seulement de densité par l'effet du réchauffement. Pour éviter toute chance d'erreur, j'ai opéré soit en réchauffant l'eau, soit après l'avoir réchauffée, en la laissant refroidir.

Alcool rectifié.

Température.	Rotation.
7° C.	9°.10′
33 C.	8.55
40 C.	8.52
60 C.	8.40
70 C.	8.30

Ce tableau est la moyenne des résultats obtenus en arrivant aux températures indiquées, soit par voie de réchauffement, soit par voie de refroidissement. On en tire les rapports suivants entre la densité du liquide et son pouvoir magnéto-rotatoire correspondant.

([1]) Toutes les indications thermométriques sont en degrés centigrades; j'ai soin de mettre C. à la suite de ces indications afin qu'on ne confonde pas les degrés de température avec les degrés de rotation.

Différence de températures.	Rapports entre les densités.	Rapports entre les rotations.
7° à 33°	1,028	1,028
7 à 40	1,037	1,035
7 à 60	1,062	1,058
7 à 70	1,079	1,078
33 à 60	1,031	1,029
33 à 70	1,050	1,050
40 à 60	1,025	1,023
40 à 70	1,042	1,043
60 à 70	1,017	1,019

Ainsi, pour l'alcool, l'élévation de la température diminue le coefficient magnéto-rotatoire dans le même rapport à peu près qu'elle diminue la densité; n'oublions pas en effet que, dans les expériences, la longueur de la colonne que traverse le rayon polarisé reste constante et que ce sont les densités qui varient; par conséquent, le rapport entre le volume à 33 degrés et le volume à 7 degrés donne le rapport entre la densité à 7 degrés et la densité à 33 degrés, et de même pour les autres différences de température; et c'est en prenant les rapports entre les volumes à diverses températures, tels qu'ils sont donnés par les tables de dilatation, que j'ai déterminé les rapports entre les densités.

Je passe maintenant aux expériences que j'ai faites sur l'iodure d'éthyle et sur l'alcool amylique en employant le même procédé que celui dont j'ai fait usage pour l'alcool rectifié.

Iodure d'éthyle.

Températures.	Rotations.
12° C.	20°.40′
31 C.	20.13
59 C.	19.30

Différences de température.	Rapports entre les densités.	Rapports entre les rotations
12° à 31°	1,0224	1,0222
12 à 59	1,059	1,059
11 à 59	1,036	1,036

Alcool amylique.

Températures.	Rotations.
15° C.	9°.30′
30 C.	9.22
35 C.	9.20

Différences de température.	Rapports entre les densités.	Rapports entre les rotations.
15° à 30°	1,014	1,014
15 à 35	1,019	1,018

Ainsi donc, comme pour l'alcool rectifié, la diminution occasionnée par l'élévation de la température dans le pouvoir magnéto-rotatoire serait, pour l'iodure d'éthyle et l'alcool amylique, proportionnelle à la diminution correspondante de densité. C'est encore au moyen du rapport qui existe entre les volumes de ces liquides à diverses températures tels qn'ils sont donnés dans les tables dressées par M. Isidore Pierre ([1]) que j'ai détetminé le rapport entre les densités.

Les résultats que j'ai obtenus avec l'alcool sont les plus concluants, parce qu'ils sont tirés d'expériences faites sur une échelle de température plus étendue et qu'ils sont en même temps les plus nombreux; toutefois, ils indiquent les uns comme les autres que, si la loi à laquelle ils semblent conduire n'est pas absolue, elle est cependant bien près d'être exacte, du moins entre les limites de tempéra-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 354, et t. XIX, p. 199 et suivantes.

ture entre lesquelles l'observation a eu lieu. Si donc on pouvait établir rigoureusement que, pour tout liquide, le pouvoir magnéto-rotatoire est proportionnel à la densité que ce liquide possède à une température déterminée, on arriverait à en conclure que ce pouvoir est moléculaire et qu'il reste le même pour chaque molécule, quelles que soient les conditions physiques dans lesquelles elle est placée, et on en déduirait que le pouvoir magnéto-rotatoire d'un corps n'est que la somme des pouvoirs magnéto-rotatoires des particules dont il se compose. C'est le principe que les recherches de M. Biot avaient fait admettre pour le pouvoir rotatoire naturel dont sont douées certaines substances.

Les expériences nombreuses que j'ai faites sur l'eau et sur l'acide sulfurique mono-hydraté (HO,SO^3) n'ont point confirmé la loi qui semblait découler des observations qui précèdent, comme je vais le montrer en rapportant les nombres qui se rapportent à ces deux liquides.

Parmi les séries d'expériences auxquelles j'ai soumis l'eau, et qui toutes conduisent à la même conséquence, je choisis la suivante qui est une des dernières que j'ai faites et à laquelle j'ai apporté un soin tout particulier; elle présente aussi l'avantage de comprendre une plus grande échelle de températures.

Eau distillée.

Températures.	Rotations.
°	° ′
10 C.	10.35
21 C.	10.30
31 C.	10.25
40 C.	10.20
51 C.	10.15
60 C.	10.10
71 C.	10. 5

Différences de température.	Rapports entre les densités.	Rapports entre les rotations.
10° à 21°	1,0017	1,008
21 à 31	1,0023	1,008
31 à 40	1,0032	1,008
40 à 51	1,0048	1,008
51 à 60	1,0042	1,008
60 à 71	1,0067	1,008
10 à 31	1,0040	1,016
10 à 41	1,0073	1,022
10 à 51	1,0120	1,032
10 à 60	1,0170	1,041
10 à 71	1,0230	1,050
21 à 60	1,0150	1,033
41 à 60	1,0090	1,016
21 à 71	1,0220	1,041
31 à 71	1,0190	1,033
40 à 71	1,0160	1,024
51 à 71	1,0110	1,016

Le tableau qui précède montre que les pouvoirs magnéto-rotatoires diminuent chez l'eau d'une manière assez régulière avec l'augmentation de température, en particulier que le rapport entre les pouvoirs magnéto-rotatoires pour des températures distantes de 5 degrés à 5 degrés, reste assez sensiblement le même avec une légère tendance à augmenter à mesure que la température absolue est plus élevée. Mais on ne trouve plus, comme avec les trois liquides sur lesquels nous avons opéré d'abord, que les rapports entre les rotations à des températures différentes soient égaux aux rapports entre les densités correspondantes; ces derniers sont beaucoup plus faibles surtout aux températures les moins élevées. Ainsi, dans l'eau, l'effet de l'élévation de la température sur la rotation magnéto-rotatoire ne tient pas seulement à ce que cette élévation diminue la densité; elle agit par elle-même et d'autant plus

que la température absolue est moins élevée. En effet, le rapport entre la densité à 40 degrés et la densité à 51 degrés est 1,0048 tandis qu'elle est seulement, pour 11 degrés également de différence, de 1,0017 entre 10 degrés et 21 degrés, et cependant le rapport entre les pouvoirs rotatoires est le même, 1,008 dans les deux cas également. Il y aurait donc deux facteurs dans l'influence de la température sur le pouvoir magnéto-rotatoire : l'un tenant à la variation de la densité, l'autre à celle de la température elle-même indépendamment de son influence sur la densité, les deux facteurs agissant dans le même sens, c'est-à-dire que l'élévation de température diminue le pouvoir magnéto-rotatoire, soit en diminuant la densité, soit directement.

Voici maintenant un tableau d'observations sur l'acide sulfurique mono-hydraté qui renferme la moyenne des résultats fournis par deux séries différentes d'expériences.

Acide (HO,SO^3).

20° C.	8°.00′
30 C.	7.52
40 C.	7.50
50 C.	7.43
60 C.	7.35

Différences de température.	Rapports entre les densités.	Rapport entre les rotations.
de 20 à 30°	1,0059	1,010
30 à 40	1,0059	1,010
40 à 50	1,0058	1,015
50 à 60	1,0055	1,017
20 à 60	1,0231	1,055

On voit que, pour l'acide sulfurique comme pour l'eau, le pouvoir magnéto-rotatoire diminue avec la température plus rapidement que si cette diminution ne dépendait que de la densité.

Il me paraît donc évident que, quoique la diminution de la densité soit la principale cause qui fasse décroître le pouvoir magnéto-rotatoire avec l'élévation de la température, elle ne suffit pas dans tous les cas pour expliquer cette diminution, et qu'il faut admettre que l'effet moléculaire lui-même est moins énergique quand la température est plus élevée. Avec certains liquides, tels surtout que l'alcool, cette influence directe de la températnre est presque insensible, ce qui tient probablement à la grande dilatabilité de ce liquide qui rend prépondérante l'influence de la densité.

IV. — Détermination du pouvoir magnéto-rotatoire du mélange de deux liquides.

J'ai commencé par mélanger ensemble deux volumes égaux d'eau distillée et d'alcool rectifié de 0,804 de densité. Le pouvoir magnéto-rotatoire du mélange a été obtenu au moyen de deux séries d'expériences faites à des époques différentes qui ont donné les nombres suivants :

Mélange.	Eau.	Rapport.
11°40′	12°	0,972

Le pouvoir magnéto-rotatoire calculé en supposant qu'il soit la moyenne de ceux de l'eau et de l'alcool est 0,938, celui de l'eau étant 1,000 et celui de l'alcool étant 0,876. La densité réelle du mélange a été trouvée égale à 0,935 ; la densité, calculée en supposant qu'elle soit la moyenne de la densité de l'eau et de celle de l'alcool, serait 0,902. Or le rapport entre le pouvoir rotatoire réel et ce même pouvoir calculé est 1,0362, et le rapport entre la densité réelle et la densité calculée est 1,0365. Ainsi dans le mélange de l'eau et de l'alcool à volumes égaux, qui est accompagné d'une contraction sensible, ainsi que le prouve d'ailleurs l'augmentation de densité, le pouvoir magnéto-rotatoire

augmente exactement dans le même rapport que la densité, ce qui prouve que le pouvoir magnéto-rotatoire moléculaire ne change pas. Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il en est de même avec l'alcool pour les changements de densité provenant des variations de la température. En prenant un mélange d'eau et d'alcool à volumes égaux, j'ai choisi celui pour lequel le changement de volume est le plus considérable; il est donc évident qu'avec des mélanges en d'autres proportions on trouverait le même résultat.

Les mélanges d'eau et d'acide sulfurique en différentes proportions m'ont donné des résultats assez intéressants et que je tiens à exposer avec quelques détails. Ce genre d'expériences présente quelques difficultés, surtout avec les solutions concentrées, à cause de la promptitude avec laquelle elles attirent l'humidité de l'air, ce qui change leur identité; cependant on parvient avec des précautions à éviter cet inconvénient. Nous avons vu en effet que l'acide sulfurique mono-hydraté qui a un ponvoir rotatoire de 0,750, en acquiert un égal à 0,757 après un ou deux transvasages dans l'air et un égal à 0,768 après un plus grand nombre.

Mes premières expériences ont été faites avec l'acide sulfurique de Paris, dont le pouvoir rotatoire est 0,800 et la densité prise très-exactement 1,842. J'ai fait avec cet acide et l'eau distillée des mélanges dans la proportion de :

9	volumes d'eau et	1	d'acide
7	»	3	»
5	»	5	»
4	»	6	»
3	»	7	»
2	»	8	»

J'ai pris le pouvoir magnéto-rotatoire de chacune de ces dissolutions, j'ai comparé ce pouvoir réel avec le pouvoir

calculé en prenant 0,800 pour le pouvoir magnéto-rotatoire de l'acide pur et 1 000 pour celui de l'eau, en tenant compte de la proportion d'eau et d'acide que l'on mélange et en supposant qu'il n'y ait pas de changement de volume par le fait du mélange. J'ai déterminé également le rapport entre la densité réelle de chaque dissolution, et sa densité calculée en supposant qu'il n'y ait point de changement de volume par le fait du mélange, en prenant 1,842 pour la densité de l'acide pur et 1 000 pour celle de l'eau.

Le tableau suivant, dressé d'après la moyenne d'un grand nombre d'expériences, donne pour chacune des dissolutions, d'une part son pouvoir rotatoire réel, son pouvoir rotatoire calculé et le rapport qui existe entre ces deux pouvoirs, d'autre part sa densité réelle, sa densité calculée et le rapport entre ces deux densités.

Proportion d'acide dans la dissolution.	Pouvoirs rotatoires réels.	Pouvoirs rotatoires calculés.	Rapport entre les deux pouvoirs.
0,1	1,012	0,980	1,032
0,3	0,975	0,940	1,037
0,5	0,934	0,900	1,037
0,6	0,915	0,880	1,039
0,7	0,888	0,860	1,032 (¹)
0,8	0,875	0,840	1,040

	Densités réelles.	Densités calculées.	Rapport entre les deux densités.
0,1	1,118	1,084	1,032
0,3	1,316	1,252	1,051
0,5	1,553	1,421	1,093
0,6	1,607	1,505	1,068
0,7	1,623	1,590	1,071 (¹)
0,8	1,751	1,674	1,045

(¹) Le résultat obtenu, soit pour le rapport entre les pouvoirs rotatoires réels et calculés, soit pour le rapport entre les densités réelles et calculées avec la dissolution qui renferme 7 parties d'acide en volume pour 3 d'eau,

Il résulte de ce tableau que, pour les dissolutions qui ne renferment qu'une proportion relativement faible d'acide ou d'eau, le pouvoir magnéto-rotatoire s'accroît dans le même rapport que la densité. Ainsi le rapport entre le pouvoir rotatoire réel et le pouvoir calculé est 1,032 pour la dissolution qui contient sur 10 parties en volume, 1 d'acide sulfurique et 9 d'eau; pour la même dissolution le rapport entre la densité réelle et la densité calculée est aussi 1,032. De même le rapport entre le pouvoir rotatoire réel et le pouvoir calculé est 1,040 pour la dissolution qui renferme sur 10 parties en volume, 8 d'acide et 2 d'eau, et le rapport entre la densité réelle et la densité calculée est pour la même dissolution 1,045, c'est-à-dire presque le même, seulement un peu plus considérable. Mais si l'on prend les dissolutions qui renferment des quantités d'eau et d'acide qui se rapprochent d'être égales, telles que celles comprises entre trois dixièmes d'eau et sept dixièmes d'acide d'une part, trois dixièmes d'acide et sept dixièmes d'eau d'autre part, alors le rapport entre les pouvoirs rotatoirs réels et calculés devient sensiblement plus faible que le rapport entre les densités réelles et les densités calculées, et cette différence atteint son maximum pour la dissolution qui renferme une égale quantité en volume d'acide et d'eau.

Quant aux pouvoirs rotatoires eux-mêmes, le rapport entre le pouvoir réel et le pouvoir calculé ne diffère pas beaucoup d'une dissolution à l'autre; cependant il va en croissant légèrement, mais régulièrement, à mesure que la dissolution est plus concentrée.

Il me semble que l'on peut tirer de ces observations la conséquence que la combinaison de l'acide et de l'eau di-

---

présente une anomalie évidente. Je n'ai pu découvrir la cause de cette anomalie; il est possible qu'elle provienne d'une erreur d'expérience; cependant je ne suis pas disposé à le croire.

3.

minue le pouvoir rotatoire moléculaire, puisque le rapport entre le pouvoir rotatoire réel d'un certain volume du mélange et le pouvoir rotatoire de ce mélange calculé en supposant qu'il n'y ait pas contraction, est inférieur au rapport qui existe entre la densité réelle et la densité calculée de cette même dissolution, tandis que ces deux rapports auraient dû rester égaux si la combinaison de l'eau et de l'acide n'avaient pas modifié leur pouvoir rotatoire individuel. Quand la proportion d'eau ou d'acide est très-faible, la portion de leurs ingrédients qui s'est combinée étant très-peu considérable et se mélangeant dans celui des ingrédients qui est en excès, la dissolution se conduit comme si elle n'était qu'un simple mélange. Un fait assez curieux, c'est cette égalité presque complète des rapports qui existent, pour chaque dissolution, entre son pouvoir magnéto-rotatoire réel et ce même pouvoir calculé, ce qui semblerait indiquer que l'action chimique qui apporte au pouvoir magnéto-rotatoire de la dissolution une modification qui le rend différent de ce qu'il serait si la dissolution n'était qu'un simple mélange, agit sensiblement de la même manière sur chacun; je dis *sensiblement*, parce que les rapports, sans différer beaucoup, ont cependant une tendance à s'accroître à mesure que la proportion d'acide augmente par rapport à celle de l'eau.

J'ai encore soumis aux mêmes expériences deux autres dissolutions d'acide sulfurique dans l'eau que M. le professeur Marignac a bien voulu me fournir ; toutes les deux ont été préparées avec l'acide sulfurique monohydraté ($HO\,SO^3$), dont la densité est 1,83211 à 20 degrés et le pouvoir magnéto-rotatoire spécifique, comme je l'ai indiqué plus haut, 0,750.

L'une de ces dissolutions est la dissolution $HO\,SO^3 + 5\,Aq$; l'autre est la dissolution $HO\,SO^3 + 10\,Aq$. Le pouvoir magnéto-rotatoire réel de chacune de ces dissolutions a été comparé à son pouvoir magnéto-rotatoire calculé en supposant

que ce pouvoir fût la moyenne des pouvoirs rotatoires individuels de l'eau et de l'acide ($HOSO^3$) mélangés dans la même proportion dans laquelle ils entrent dans la dissolution. On a comparé de même les densités réelles de ces dissolutions à leurs densités calculées en supposant qu'il n'y eût pas contraction dans le mélange.

Dissolution ($HO\,SO^3$) + 5 Aq.

Rotation réelle	0,943
Rotation calculée	0,906
Rapport entre les deux rotations	1,041
Densité réelle	1,4132
Densité calculée	1,310
Rapport entre les deux densités	1,078

Dissolution $HO\,SO^3$ + 10 Aq.

Rotation réelle	0,980
Rotation calculée	0,942
Rapport entre les deux rotations	1,040
Densité réelle	1,2609
Densité calculée	1,1903
Rapport entre les deux densités	1,060

On voit que, comme dans les expériences précédentes, le rapport entre les pouvoirs rotatoires diffère d'autant moins des rapports entre les densités, que la proportion d'eau et d'acide dans le mélange est plus différente. Ce qu'il y a d'assez remarquable, c'est que, comme précédemment, les rapports entre les pouvoirs rotatoires réels et les pouvoirs calculés sont sensiblement les mêmes pour chacune des dissolutions.

Il ne faut pas perdre de vue que les pouvoirs magnéto-rotatoires spécifiques sont toujours pris à volumes égaux,

et que les pouvoirs calculés sont les moyennes des pouvoirs respectifs de l'eau et de l'acide, en supposant que le mélange ait lieu sans changement de volume. Si dans le calcul ont tient compte de la contraction, alors on trouve, comme on devait s'y attendre, que le pouvoir calculé est supérieur, toujours à volume égal, au pouvoir réel; il est, en effet, 0,965 au lieu de 0,943 pour $HO\,SO^3 + 5\,Aq$, et 0,998 au lieu de 0,980 pour $HO\,SO^3 + 10\,Aq$. Ainsi le composé a un pouvoir magnéto-rotatoire inférieur à la moyenne des pouvoirs respectifs de l'eau et de l'acide qui forment la combinaison. C'était déjà la conséquence du fait que le rapport entre le pouvoir réel et le pouvoir calculé, sans tenir compte de la contraction, était inférieur au rapport entre la densité réelle et la densité calculée sans tenir compte non plus de la contraetion.

V. — Détermination des pouvoirs magnéto-rotatoires de quelques liquides isomères.

M. Berthelot avait bien voulu me donner, au printemps de 1869, une certaine quantité de deux liquides isomères; mais, ne les ayant pas préparés lui-même, il avait eu soin de me dire qu'il ne répondait pas de leur parfaite pureté : c'étaient l'éther éthylvalérique et l'éther amylacétique, ayant tous les deux pour formule générale $C^{14}H^{14}O^4$. Soumis plusieurs fois, et à diverses époques, à l'expérience, le second a toujours manifesté un pouvoir magnéto-rotatoire plus fort que le premier; les expériences les plus exactes ont donné pour le pouvoir magnéto-rotatoire spécifique du premier 0,877, et pour celui du second 0,895. Quand j'ai voulu comparer les pouvoirs rotatoires de ces deux isomères à leurs densités, j'ai été assez embarrassé à cause de la difficulté de bien établir ces densités. Ainsi, d'après M. Delffs, la densité de l'éther amylacétique serait 0,863 à 10 degrés, et d'après M. Kopp 0,8837 à zéro degré. La densité de

l'éther éthylvalérique serait d'après M. Delffs 0,870 à 13°,5, et d'après M. Berthelot lui-même 0,869 à 14 degrés. D'un autre côté, M. Adolphe Perrot, qui a eu l'obligeance de déterminer pour moi les densités de la plupart des liquides dont j'ai fait usage dans mes recherches, a trouvé 0,870 pour la densité à 16 degrés, soit de l'éther éthylvalérique, soit de l'éther amylacétique. Ainsi, les échantillons sur lesquels j'ai opéré auraient exactement la même densité; or, la différence très-sensible que présentent leurs pouvoirs rotatoires ne peut donc tenir à une différence de densité. D'ailleurs, lors même que l'on prendrait pour l'éther amylacétique la densité qui lui est attribuée soit par M. Delffs, soit par M. Kopp, cela ne suffirait nullement pour expliquer la supériorité de son pouvoir magnéto-rotatoire. Il y a donc probablement dans le groupement moléculaire différent que présentent ces deux liquides isomères, une cause qui donne à l'éther amylacétique un pouvoir magnéto-rotatoire plus considérable que celui que présente l'éther éthlylvalérique.

Plus tard, ayant dû à l'obligeance de M. Wurtz des spécimens de quelques liquides isomères qu'il avait préparés lui-même, j'ai pu étendre le champ de mon étude.

Outre l'acétate d'amyle et le valérate d'éthyle que j'avais déjà soumis à l'expérience sous le nom d'éther amylacétique et d'éther éthylvalérique, M. Wurtz m'avait envoyé un spécimen de butyrate d'isopropyle qui est isomère avec les deux autres. La formule générale de ces trois composés est, d'après la notation adoptée par M. Wurtz qui double le chiffre de l'hydrogène, $C^7H^{14}O^2$, au lieu de $C^{14}H^{14}O^4$. Suivant le système adopté par M. Wurtz la formule devient

Pour l'acétate d'amyle......... $C^2H^3(C^5H^{11})O^2$,
» le valérate d'éthyle...... $C^2H^5(C^5H^9)O^2$,
» le butyrate d'isopropyle.. $C^3H^7(C^4H^7)O^2$.

Ces trois liquides m'ont donné les résultats suivants, déduits de cinq séries d'expériences pour chacun ([1]) :

Acétate d'amyle.

Acétate.	Eau.	Rapport.
8°.40'	9°.35'	0,904
8.26	9.20	0,902
8.40	9.36	0,903
8.54	9.50	0,905
8.50	9.45	0,906
	Moyenne........	0,904

Valérate d'éthyle.

Valérate.	Eau.	Rapport.
8°.20'	9°.30'	0,877
8.50	9.10	0,881
8.13	9.20	0,880
8.30	9.45	0,879
8.12	9.23	0,877
	Moyenne........	0,879

Butyrate d'isopropyle.

Butyrate.	Eau.	Rapport.
8°.20'	9°.40'	0,862
8.50	9.20	0,866
8.30	9.50	0,864
8.12	9.30	0,863
8.23	9.40	0,865
	Moyenne........	0,864

([1]) Je dois remarquer que je n'ai pu donner aux colonnes liquides la longueur de 10 centimètres, vu que je n'avais pas suffisamment de liquide. Les colonnes d'acétate d'amyle et de butyrate d'isopropyle avaient chacune 6 centimètres de longueur, celle du valérate d'éthyle n'en avait que $5\frac{1}{2}$; il va sans dire que la longueur de la colonne d'eau était toujours égale à celle du liquide auquel on la comparait.

Parmi les séries d'expériences, j'en ai exclu une qui m'a donné, pour les trois liquides, des résultats assez différents de ceux qui m'ont fournis les cinq séries que m'ont servi à dresser les tableaux qui précèdent; mais cependant, les nombres trouvés étaient bien d'accord quant à leurs rapports entre eux, avec ceux résultant des moyennes respectives des trois tableaux : c'étaieut pour l'acétate d'amyle 0,893, pour le valérate d'éthyle 0,858 et pour le butyrate d'isopropyle 0,853. Je ne puis attribuer cette différence, qui ne s'est présentée qu'une fois, qu'à la température très-élevée (plus de 30 degrés) à laquelle ces dernières expériences ont été faites. Toutefois, si l'on veut introduire cette dernière série dans les trois tableaux, on trouve que la moyenne devient pour l'acétate, 902 au lieu de 904, pour le valérate 877 au lieu de 879, et pour le butyrate 862 au lieu de 864; ces nouveaux nombres exprimeraient alors respectivement le pouvoir magnéto-rotatoire spécifique des trois liquides. Je préfère cependant adopter les premiers.

Quoi qu'il en soit, il résulte des expériences qui précèdent que les trois isomères ont des pouvoirs magnéto-rotatoires sensiblement différents; le butyrate en aurait un moindre que le valérate et celui-ci en aurait un notablement inférieur à celui de l'acétate, comme je l'avais déjà trouvé avec les deux liquides que m'avait donnés M. Berthelot. Il est probable, ainsi que je l'ai déjà remarqué, que ces différences tiennent au mode de groupement moléculaire, qui n'est pas le même dans les trois substances, comme cela résulte des formules chimiques de M. Wurtz que j'ai rapportées plus haut. Ajoutons que les températures d'ébullition suivent le même ordre que les pouvoirs rotatoires : cette température est de 138 degrés pour l'acétate, de 133 degrés pour le valérate, et de 128 degrés pour le butyrate. Par contre, les densités ne semblent pas avoir d'influence sur le phénomène, car celle du valérate (0,894) est

plus forte que celle de l'acétate (0,880). Il est vrai que celle du butyrate (0,878) est la plus faible des trois. Nous devons remarquer que le valérate d'éthyle a un pouvoir rotatoire naturel assez fort, de 1°30′ sur une longueur de 10 centimètres; cette propriété ne semble pas avoir de relation avec le pouvoir magnéto-rotatoire, puisque le valérate se trouve, quant à ce pouvoir, placé entre l'acétate et le butyrate, qui n'ont pas de pouvoir rotatoire naturel sensible.

Je passe à deux autres isomères, l'alcool amylique et l'hydrate d'amylène, dont la formule générale est, selon M. Wurtz, $C^5H^{12}O$. L'alcool amylique a, comme le valérate d'éthyle, un pouvoir rotatoire naturel assez considérable (1°, 40′), mais ce pouvoir s'exerce dans un sens contraire; il ne paraît pas avoir non plus aucune influence sur le pouvoir magnéto-rotatoire.

Trois séries d'expériences ont été faites sur chacun de ces deux liquides. Elles ont donné les résultats suivants :

Alcool amylique.

Alcool.	Eau.	Rapport.
9°.40′	10°.00′	0,967
9.20	9.40	0,966
9.15	9.35	0,965
	Moyenne........	0,966

Hydrate d'amylène.

Hydrate.	Eau.	Rapport.
8°.20′	8°40′	0,961
7.55	8.16	0,958
8.00	8.20	0,960
	Moyenne.......	0,960

Ainsi l'alcool amylique aurait un pouvoir magnéto-rota-

toire légèrement supérieur à celui de l'hydrate d'amylène ([1]); remarquons encore que la température d'ébullition du premier (132 degrés) est supérieure à celle du second (104 à 105 degrés). Quant aux densités, elles diffèrent peu : celle de l'alcool amylique étant 0,818 à 15 degrés, et celle de l'hydrate d'amylène 0,826 à zéro degré.

M. Wurtz a bien voulu m'envoyer encore deux autres liquides isomères, l'amylamine et l'isoamylamine ([2]) dont la formule générale est $C^5H^{13}Az$. Malheureusement l'isoamylamine attire facilement l'acide carbonique de l'air pour former un carbonate solide, ce qui trouble légèrement sa transparence. Aussi ai-je eu quelques difficultés à déterminer son pouvoir magnéto-rotatoire d'une manière bien exacte. Il n'en a pas été de même de l'amylamine; trois premières séries d'observations ont donné les résultats suivants :

Amylamine.

Amylamine.	Eau.	Rapport.
10°.56'	10°.40'	1,025
9.35	9.20	1,026
9.20	9.50	1,027
	Moyenne.........	1,026

Trois autres séries d'expériences moins concordantes ont donné

9°.44'	9°.33'	1,019
9.40	9.30	1,017
9.40	9.15	1,042
	Moyenne.........	1,026

([1]) Je dois faire remarquer que la longueur de la colonne de l'alcool amylique était de 8 centimètres, tandis que celle de l'hydrate d'amylène n'avait que 4 centimètres de longueur, mais dans chaque cas la colonne d'eau avait la même longueur que celle du liquide auquel on la comparait; ce qui fait que les rapports sont bien exacts.

([2]) La colonne d'amylamine était de 6 centimètres de longueur, celle de

Ainsi on peut regarder 1,026 comme exprimant bien exactement le pouvoir magnéto-rotatoire de l'amylamine.

Quant à l'isoamylamine, je crois pouvoir fixer, sans grande erreur, son pouvoir magnéto-rotatoire à 1,017; mais la difficulté de l'observation rend ce nombre un peu incertain. En tout cas, je peux conclure de mes expériences que cette substance a un pouvoir magnéto-rotatoire inférieur à celui de l'amylamine. Sa température d'ébullition est 78° 5, tandis que celle de l'amylamine est 95 degrés; la densité de l'isoamylamine (0,815 à zéro) est inférieure à celle de l'amylamine (0,826 à zéro).

En résumé, les corps isomères, malgré l'identité de leur composition élémentaire, n'ont point le même pouvoir magnéto-rotatoire; entre quelques-uns la différence est grande, entre d'autres elle est peu considérable. Cette différence entre leurs pouvoirs magnéto-rotatoires ne paraît pas avoir de relation avec leur différence de densité; elle en aurait plutôt avec leur différence de température d'ébullition, car dans chaque groupe de corps isomères c'est toujours celui de ces corps qui a la température d'ébullition la plus élevée, qui a le pouvoir magnéto-rotatoire le plus considérable.

Conclusions.

Voici quelques conclusions que je crois pouvoir tirer des expériences que je viens d'exposer.

I. Le pouvoir magnéto-rotatoire des corps ne paraît pas avoir de relation avec leurs autres propriétés physiques. Quoique, en général, les substances les plus denses et les plus réfringentes semblent être celles qui possèdent ce pouvoir au plus haut degré, il y a de notables exceptions et l'acide sulfurique en est une des plus remarquables;

---

l'isoamylamine seulement de 4. Même observation du reste que dans la note précédente.

ainsi, quoique plus dense et plus réfringent que l'eau, il a un pouvoir magnéto-rotatoire qui n'est que les trois quarts de celui de l'eau (0,750), tandis que l'acide sulfureux liquéfié, bien moins dense, en a un sensiblement plus considérable que celui de l'eau (1,240). La nature chimique des corps exerce donc une influence prépondérante; il suffit, en effet, comme on vient de le voir, d'un équivalent de plus d'oxygène dans sa combinaison avec le soufre pour diminuer de près de la moitié le pouvoir magnéto-rotatoire du composé. Par contre, le brome et surtout l'iode contribuent d'une manière remarquable, en entrant dans une combinaison, à la grandeur du pouvoir magnéto-rotatoire, on n'a, pour s'en assurer, qu'à comparer sous ce rapport les trois composés d'éthyle. La présence de l'azote dans un composé tend aussi à augmenter le pouvoir magnéto-rotatoire; c'est ce qui résulte des observations faites sur l'amylamine et l'isoamylamine dans lesquelles l'azote remplace l'oxygène qui se trouve dans l'alcool amylique et dans l'hydrate d'amylène, dont la composition, sauf cette substitution, est presque identique à celle des deux premières substances. En général, plus la proportion d'oxygène dans un composé est grande, moins le pouvoir magnéto-rotatoire de ce eomposé est considérable.

Il est probable toutefois que le mode de combinaison, et en particulier le mode de groupement des atomes et par conséquent le volume moléculaire exercent, indépendamment de la nature même des atomes, une grande influence sur l'intensité du pouvoir magnéto-rotatoire; c'est en particulier ce qui résulte des différences que présentent entre eux à cet égard les corps isomères.

II. L'élévation de la température diminue chez tous les corps liquides le pouvoir magnéto-rotatoire, d'abord en affaiblissant leur densité et par conséquent en diminuant dans un volume donné le nombre des particules qui agissent sur le rayon polarisé, ensuite par un effet direct indépen-

dant de la dilatation, effet qui est surtout sensible chez les liquides peu dilatables tels que l'eau [1].

III. Le mélange de deux liquides, quand la préparation n'est pas accompagnée d'une forte action chimique, a un pouvoir rotatoire qui est la moyenne des pouvoirs rotatoires des ingrédients qui entrent dans sa formation. L'exemple des dissolutions d'acide sulfurique semble prouver que, lorsque la combinaison entre l'eau et l'acide est faible, c'est-à-dire que la dissolution ne renferme qu'une faible proportion de l'un ou de l'autre des deux ingrédients (moins de deux dixièmes), le pouvoir rotatoire du mélange est bien la moyenne des pouvoirs rotatoires des deux liquides qui le composent, en tenant compte de la proportion dans laquelle chacun d'eux entre dans le mélange et du changement de densité, du reste assez faible, dans ce cas. Par contre, quand la proportion de l'acide ou de l'eau est supérieure à deux dixièmes, le pouvoir rotatoire augmente dans une proportion bien moins forte que la densité, ce qui prouve que la combinaison a diminué le pouvoir magnéto-rotatoire moléculaire. Il est vrai que, dans ce cas, il y a dans la formation du mélange une forte action chimique, ainsi que le prouve la grande quantité de chaleur dégagée. Je suis disposé à croire que dans tous les cas il se forme un composé d'eau et d'acide en proportion déterminée, composé dont le pouvoir magnéto-rotatoire est toujours moindre que celui qu'on obtient en prenant la moyenne des pouvoirs rotatoires de l'eau et de l'acide qui entrent

---

[1] Divers physiciens, et notamment M. Wullner (*Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 1-53), ont établi que le pouvoir réfringent d'un liquide diminuait avec l'élévation de la température dans le même rapport que la densité; mais, comme le remarque avec raison M. Bertin (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLV, p. 499, 4e série), les expériences ont été faites avec des variations de température si peu considérables qu'il est impossible d'en conclure une loi générale; je suis convaincu que ce n'est qu'une loi approximative, comme pour les pouvoirs magnéto-rotatoires.

dans la combinaison, mais en tenant compte de la contraction, comme nous l'avons vu plus haut. Seulement dans le cas où les proportions des deux substances mélangées sont très-différentes, ce composé, dissous dans une grande quantité de celui des liquides qui est en excès, ne peut pas apporter une modification sensible au pouvoir rotatoire moyen. Il n'en est plus de même dès que les proportions des deux liquides se rapprochent d'être égales, cas où le composé est en quantité proportionnellement beaucoup plus considérable dans le mélange. On pourrait donc se servir avec avantage de la polarisation rotatoire magnétique pour distinguer les simples dissolutions physiques ou combinaisons faibles, des combinaisons chimiques bien définies.

IV. Notre quatrième conclusion est que le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique présente un moyen de pénétrer dans la constitution intime des corps, qui peut rendre de vrais services à la science. Ainsi l'étude encore très-incomplète que nous venons de faire, nous montre déjà que les rapports des particules pondérables avec l'éther dans lequel elles plongent, ne dépend pas uniquement de la nature de ces particules, mais de leur mode de groupement dans les combinaisons qu'elles forment entre elles ; car le simple mélange ne suffit pas pour modifier ces rapports, il faut nécessairement une combinaison pour que cette modification ait lieu. J'estime donc que c'est surtout en opérant sur les dissolutions et sur les corps isomères qu'on pourra réussir à apporter quelque lumière, soit sur la nature même du phénomène de la polarisation rotatoire magnétique, soit sur la constitution atomique des corps en déterminant dans ce but les différences qui existent entre les pouvoirs magnéto-rotatoires des isomères d'une part, et celles d'autre part que présentent les pouvoirs rotatoires de simples mélanges comparés à ceux de véritables combinaisons chimiques. J'essayerai, si je peux me procurer les

substances nécessaires, d'étudier les deux points que je viens de signaler, d'une manière plus complète que je n'ai pu le faire dans le présent travail.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR LA DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE DES LIQUIDES [1];

Par M. L. PFAUNDLER.

Traduit de l'allemand par M. Lippmann.

Pour déterminer la capacité calorifique des liquides, on s'est servi principalement jusqu'ici de la méthode dite *des mélanges*. On a employé cette méthode de deux manières. Tantôt on portait à une températnre connue le liquide à éprouver, contenu dans un vase convenable, et on le plongeait dans un calorimètre rempli d'eau; tantôt on mettait le liquide dans le calorimètre et on lui communiquait une petite quantité de chaleur déterminée, en y plongeant un corps échauffé de chaleur spécifique connue.

La première de ces méthodes comporte une assez grande précision, mais elle a l'inconvénient de ne donner que la chaleur moyenne entre des limites très-éloignées de température; inconvénient grave, surtout pour les liquides, dont la chaleur spécifique augmente en général d'une manière rapide avec la température. La seconde méthode n'a pas ce défaut; mais elle présente, aussi bien que la première, toutes les difficultés qui sont relatives, d'une part à l'échauffement d'un corps jusqu'à une température constante et bien déterminée, et, d'autre part, au transport de ce

(1) Extrait des *Comptes rendus de l'Académie de Vienne*, t. LIX, janvier 1869; présenté le 21 janvier 1869.

corps sans perte de chaleur. On est toujours placé entre deux sources d'erreur : si le réchauffeur est très-près du calorimètre, il est à craindre qu'il ne lui communique de la chaleur; si au contraire il en est loin, il y a nécessairement perte de chaleur pendant le transport du corps échauffé.

Si ingénieuses que soient les méthodes employées pour diminuer ces pertes par les dispositions du réchauffeur, ou pour les éliminer au moyen de calculs et d'expériences, on éprouvait pourtant le besoin d'une méthode qui les évitât tout à fait.

Il m'a paru que la manière la plus directe d'arriver à ce but, c'était de ne plus engendrer en dehors du calorimètre la quantité de chaleur qu'on veut communiquer au liquide, pour l'y transporter au moyen d'un corps échauffé, mais au contraire de faire naître cette chaleur dans le liquide même.

J'ai pris comme source de chaleur tantôt des réactions chimiques, tantôt l'échauffement d'un fil de grande résistance traversé par un courant électrique.

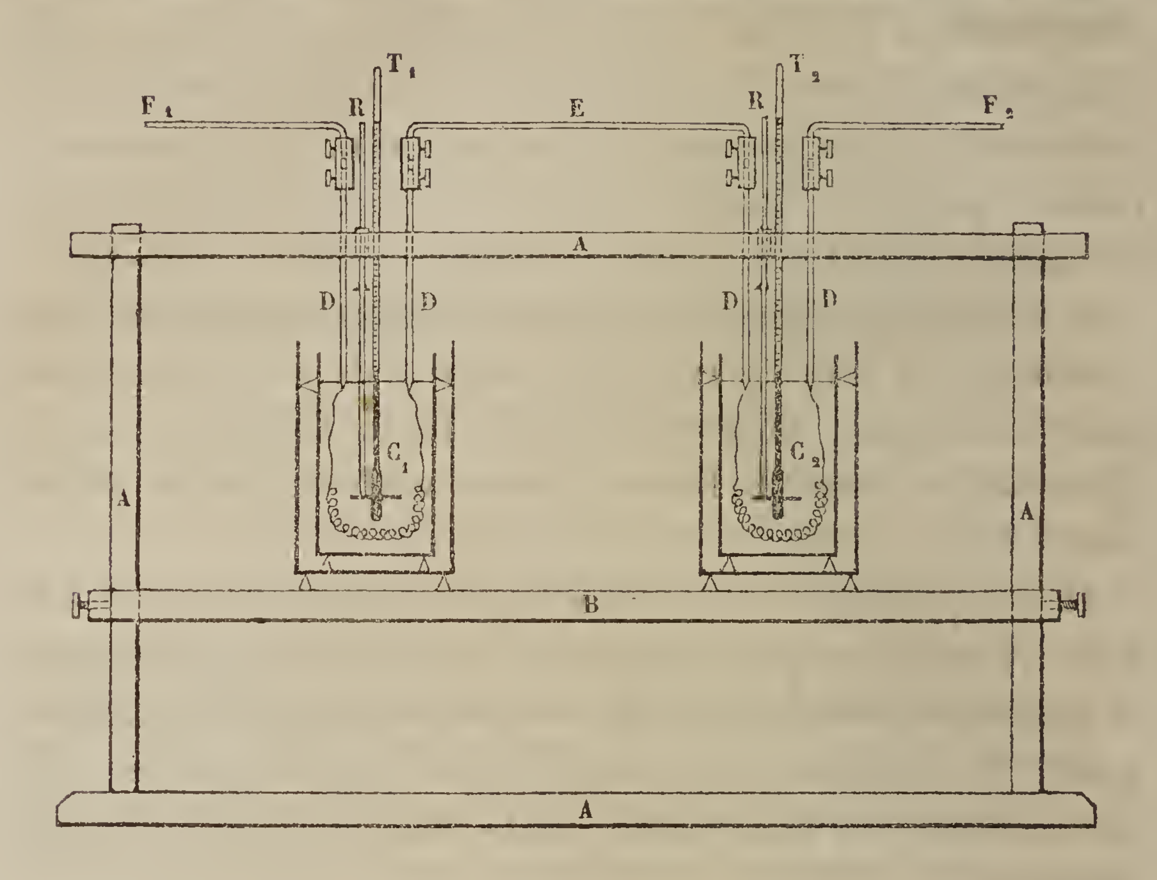
Si l'on plonge dans deux calorimètres égaux, contenant des poids égaux de deux liquides différents, deux spirales métalliques de même résistance, et que l'on fasse passer à travers les deux spirales un même courant électrique, les quantités de chaleur développées sont égales, et par suite les élévations de température sont en raison inverse des capacités calorifiques. Tel est le principe de la méthode que je vais maintenant décrire avec plus de détail.

Description de l'appareil.

Un châssis A supporte une planchette horizontale B que l'on peut fixer à des hauteurs variables au moyen de vis de pression.

Sur cette planchette se trouvent les deux calorimè-

tres C_1 et C_2. Deux thermomètres sensibles, T_1 et T_2, aussi



égaux que possible et comparés entre eux, plongent dans les liquides, qu'on remue au moyen de petits agitateurs R R.

Les fils conducteurs épais D plongent leurs extrémités, terminées en pointe, d'une très-petite quantité au-dessous des surfaces des liquides; ils portent deux spirales en fil de platine fin soudées à ces extrémités. Ces spirales sont faites avec deux morceaux de même longueur d'un même fil de platine; on vérifie l'égalité de leurs résistances au moyen du pont de Wheatstone.

D'ailleurs la méthode même que nous décrivons est la meilleure des vérifications. Les extrémités F_1 et F_2 sont en communication avec les pôles d'une pile, les spirales sont réunies par le fil E. Il va sans dire que les éléments de pile sont disposés de façon à donner le courant d'intensité maximum. Il est commode d'intercaler dans le circuit un interrupteur et un rhéoscope quelconque de faible résistance. Enfin devant et derrière l'appareil sont des glaces

destinées à intercepter les courants d'air et la chaleur émanée de l'observateur.

Marche des expériences.

On abaisse la planchette B; on met les calorimètres l'un après l'autre sur la balance; on les remplit à peu près jusqu'à la même hauteur, l'un avec de l'eau, l'autre avec le liquide soumis à l'expérience, et on détermine les poids des deux masses liquides. Ensuite on pose les calorimètres sur la planchette B et on la soulève jusqu'à ce que les extrémités des fils D soient un peu immergées. On peut compenser de petites différences de hauteur, soit en déplaçant les fils D, soit en inclinant légèrement la planchette.

On établit alors les communications électriques, mais en laissant l'interrupteur encore ouvert. Les deux agitateurs sont mis en mouvement jusqu'à la fin de l'expérience. On commence à observer simultanément les deux thermomètres pour déterminer les pertes de chaleur des deux calorimètres aux températures qu'ils possèdent actuellement. Si ces températures étaient trop différentes, on pourrait les égaliser par un moyen facile et rapide, qui consiste à réunir par un gros fil recourbé les fils D du calorimètre le plus chaud; le courant n'échauffe plus alors, d'une manière sensible, que la spirale du calorimètre le plus froid. Le circuit étant ouvert, on note les températures à des intervalles de temps égaux. A la fin d'un de ces intervalles, on ferme le courant.

Au bout de quelques minutes, la température est montée de 4 à 8 degrés. Alors on interrompt le courant au commencement d'un intervalle de temps, et on continue à noter les températures pendant quelques intervalles de temps, afin de connaître la perte de chaleur du calorimètre aux températures qu'il possédait à ce moment. Il est inutile de

noter la température ambiante. Toute l'expérience ne dure que quelques minutes. Si on veut la répéter, on change de place les deux calorimètres avec les liquides qu'ils contiennent; en prenant la moyenne des résultats, on élimine l'erreur qui pourrait provenir d'une inégalité dans la résistance des spirales. On peut également éliminer l'influence d'nne inégalité des thermomètres, en intervertissant leurs positions.

Calcul des expériences.

Ce calcul est très-simple. Faisons abstraction d'abord des corrections dues aux pertes de chaleur des calorimètres. Soient P_1 le poids de l'eau, W_1 la valeur en eau du calorimètre qui la contient, y compris l'agitateur, le thermomètre et la spirale; soit θ_1 son accroissement de température; soient P_2, W_2 et θ_2 les quantités analogues pour l'autre calorimètre, dont le liquide a une chaleur spécifique c.

On a

$$(P_1 + W_1)\,\theta_1 = (P_2 c + W_2)\,\theta_2;$$

d'où l'on tire

$$c = \frac{(P_1 + W_1)\,\theta_1 - W_2\,\theta_2}{P_2\,\theta_2}.$$

Les valeurs de W_1 et W_2, qu'il est facile d'ailleurs de rendre égales, peuvent se calculer en fonction du poids et de la chaleur spécifique de la matière employée; mais il vaut mieux mesurer expérimentalement la valeur en eau des thermomètres. Il est préférable pour cet objet d'opérer comme il suit. On remplit un tout petit calorimètre d'eau à la température ambiante, que l'on mesure en agitant avec le thermomètre à éprouver.

Ensuite on retire ce thermomètre, on l'essuie, et on l'échauffe avec la main jusque vers 30 degrés, puis on le replonge rapidement, et on fait la lecture quand la température est redevenue constante. On a, bien entendu, le soin de plonger jusqu'à la division qui doit affleurer dans

les expériences suivantes. On obtient ainsi la valeur en eau de l'instrument avec une exactitude parfaitement suffisante, pourvu que le calorimètre soit assez petit. Pour mon thermomètre (de Geissler), cette valeur n'était que de $0^{gr},06$.

Quant au calcul des pertes de chaleur du calorimètre, il est notablement plus simple que par les anciennes méthodes. Lorsqu'on plonge un corps chaud dans un liquide, la température s'élève bien plus vite dans les premiers moments que dans ceux qui suivent. Aussi ne peut-on pas se contenter, pour avoir la perte moyenne pour chaque intervalle de temps pendant l'expérience, de prendre la moyenne arithmétique entre les pertes observées avant et après l'expérience [1].

Avec la nouvelle méthode, au contraire, l'élévation de température est à très-peu près proportionnelle au temps (si le courant est suffisamment constant), parce qu'il se dégage des quantités de chaleur égales en temps égaux, et que, grâce à la minceur du fil, cette chaleur est presque instantanément répandue dans le liquide agité.

Il est donc ici bien permis, pour avoir la perte moyenne par intervalle, de prendre simplement la moyenne entre les pertes par intervalle de temps, observées immédiatement avant et après l'expérience, de même qu'on pourrait aussi employer l'artifice de Rumford, lequel entraîne une erreur avec les anciennes méthodes. Lorsqu'on a ainsi obtenu la perte moyenne par intervalle de temps, il suffit de multiplier par le nombre des intervalles pour avoir la perte totale et pour corriger les grandeurs θ_1 et θ_2.

On s'épargne pour cette raison la peine d'observer les thermomètres pendant le passage du courant. La première lecture après l'ouverture du circuit ne doit pas se faire au

---

[1] *Voir* dans les *Comptes rendus* mon exposition de la méthode de calcul de M. Regnault, t. LIV, 2e partie, p. 225.

moment de l'interruption, mais après avoir laissé écouler un intervalle de temps, ce qui suffit pour que la température devienne égale dans toutes les couches liquides.

Perfectionnements apportés à la méthode.

A la méthode qui vient d'être décrite, on ne peut faire, je pense, qu'une seule objection essentielle : c'est que, la conductibilité des métaux variant avec la température, les quantités de chaleur dégagées deviennent inégales en même temps que les températures, du moment que les chaleurs spécifiques des deux liquides sont inégales.

D'après les recherches d'Arndsten la conductibilité des métaux diminue de près de $\frac{4}{1000}$ pour 1 degré C. d'élévation dans la température. Dans les expériences décrites ici, les températures des deux calorimètres peuvent en venir à différer de 5 degrés. La résistance de l'une des spirales peut donc l'emporter des $5 \times \frac{4}{1000}$ ou des $\frac{2}{100}$ de sa valeur, et la quantité de chaleur peut augmenter dans la même proportion. On trouverait par suite une capacité calorifique du liquide trop petite des $\frac{2}{100}$ de sa valeur. Comme cette erreur est plus grande que les erreurs qu'on ne peut éviter dans cette méthode, il faut chercher à s'en débarrasser. On y parvient très-facilement au moyen d'un artifice simple. Connaissant, par une expérience préalable, une valeur approchée de la capacité calorifique du liquide en expérience, on peut en prendre un poids tel, que sa valeur en eau soit égale au poids de l'eau contenue dans l'autre calorimètre. Les élévations de température deviennent alors égales, et l'erreur disparaît.

Mais cette manière de procéder a encore un autre avantage considérable. Les pertes de chaleur dans le milieu ambiant deviennent à peu près égales. Elles seraient égales tout à fait si, en employant des calorimètres inégaux, on ne rendait pas leurs surfaces inégales.

Mais on peut rendre ces surfaces égales et perfectionner

ainsi encore plus la méthode; il suffit, pour cela, de diminuer le calorimètre à eau en diminuant l'aire de sa section sans changer son contour.

De cette façon, il est toujours possible d'avoir deux calorimètres ayant même poids de laiton et même surface, par conséquent même valeur totale en eau et même surface rayonnante, avec des capacités différentes [1].

Exemples et vérifications de la méthode.

Pour mettre ma méthode à l'épreuve, je n'ai pas trouvé d'expérience plus décisive que celle-ci : chercher la capacité calorifique de l'eau elle-même; c'est-à-dire chercher si, en prenant pour unité la capacité de l'eau dans un des calorimètres, on trouverait pour la capacité de l'eau contenue dans l'autre calorimètre un nombre très-voisin de l'unité. J'ai obtenu, par l'expérience, les résultats suivants :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Première position des calorimètres.

	Calorimètre I.	Calorimètre II.
	$W_1 = 2,21$	$W_2 = 2,21$
	$P_1 = 100^{gr}$	$P_2 = 100^{gr}$
Température initiale.	$t_1 = 11^\circ,14$ C.	$t_2 = 11^\circ,12$ C.
Température finale. .	$t'_1 = 13^\circ,63$	$t'_2 = 13^\circ,62$
	$\theta_1 = 2^\circ,49$	$\theta_2 = 2^\circ,50$

De là on tire

$$c = 0,996.$$

Deuxième position des calorimètres (leurs positions sont interverties).

Calorimètre I.	Calorimètre II.
$t_1 = 10^\circ,31$ C.	$t_2 = 10^\circ,31$ C.
$t'_1 = 13,20$	$t'_2 = 13,81$
$\theta_1 = 2,89$	$\theta_1 = 2,87$

---

[1] A la rigueur, il faudrait, pour remplir entièrement cette condition, tenir aussi compte de la perte de chaleur à la surface du liquide. On pour-

D'où

$$c = 1,009,$$

la moyenne = 1,0025.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Première position des calorimètres (même valeur en eau et même poids que plus haut).

Calorimètre I.	Calorimètre II.
$t_1 = 13{,}63$ C.	$t_2 = 13{,}63$ C.
$t'_1 = 21{,}50$	$t'_2 = 21{,}60$
$\theta_1 = 7{,}87$	$\theta_2 = 7{,}97$

D'où

$$c = 0,9874.$$

Deuxième position des calorimètres.

$t_1 = 12{,}65$ C.	$t_2 = 12{,}67$ C.
$t'_1 = 20{,}94$	$t'_2 = 20{,}88$
$\theta_1 = 8{,}29$	$\theta_2 = 8{,}21.$

D'où

$$c = 1,0097,$$

la moyenne = 0,9985.

On voit, par ces expériences, que l'égalité des résistances n'était pas parfaitement atteinte, puisque l'une des spirales s'échauffait constamment moins que l'autre, d'environ $\frac{9}{1000}$; mais on voit que l'interversion des calorimètres et le calcul de la moyenne éliminent cette erreur à très-peu de chose près.

On voit, en outre, que la méthode donne les résultats les plus exacts qu'on pût attendre des thermomètres employés. Ceux-ci étant gradués en $\frac{1}{10}$ de degré, on ne pouvait apprécier que le $\frac{1}{100}$ de degré, et l'on pouvait faire une erreur de $\frac{2}{100}$ de degré sur chaque θ.

---

rait, d'ailleurs, fermer les calorimètres par des couvercles munis seulement de petites ouvertures, précaution utile pour des substances volatiles et qui est impossible avec l'ancienne méthode.

En tenant compte de la grandeur de θ, on voit que l'erreur qu'on pouvait craindre était de $\frac{2}{250} = 0,008$ pour la première expérience, de $\frac{2}{787} = 0,0025$ pour la seconde. Ces limites n'ont pas été dépassées.

Je donne encore ici une détermination de la chaleur spécifique de l'essence de térébenthine, faite sans aucun des perfectionnements indiqués, par conséquent avec des calorimètres égaux, et sans interversion des calorimètres :

	Eau.	Térébenthine.
Valeur en eau du calorimètre avec le thermomètre.....	$W_1 = 2,21$,	$W_2 = 2,21$
	$P_1 = 94^{gr},40$,	$P_2 = 81^{gr},34$.

Temps.	Températures de l'eau.	Températures de la térébenthine.	
0	$12^{\circ},39$ C.	$12^{\circ},90$ C.	
5	12,42	13,01	le courant commence.
15	15,50	21,10	le courant finit.
16	15,58	21,08	
21	15,54	20,70.	

On déduit de ces nombres, pour la température finale de l'eau la correction de $0^{\circ},011$ C., pour celle de la térébenthine $0^{\circ},286$ C.; les accroissements de température deviennent alors

$$\theta_1 = 3^{\circ},17 \text{ C.}, \quad \theta_2 = 8^{\circ},36 \text{ C.};$$

d'où l'on déduit

$$c = 0,4232.$$

Il faut d'abord introduire une correction due à l'inégalité des spirales. On a vu en effet plus haut, par les expériences faites sur l'eau, que la seconde spirale chauffe un peu plus et qu'elle fait ainsi diminuer les capacités calorifiques des $\frac{9}{1000}$ de leurs valeurs. Il faut donc multiplier c par 1,009, ce qui donne le nombre 0,4270. Il reste encore à faire une correction due au changement de la résistance avec la température. On peut la faire d'une manière approchée, comme

il suit. La température moyenne de la térébenthine, pendant la durée du courant, a dépassé celle de l'eau de $3^{\circ},05$ C. La résistance, et par suite le développement de chaleur, ont été, dans la térébenthine, de $3 \times \frac{4}{1000}$ plus grands que dans l'eau; donc la valeur trouvée est trop petite de $\frac{12}{1000}$; en la multipliant par 1,012, on trouve en définitive le nombre

$$c = 0,4321.$$

D'autres expériences, faites par l'ancienne méthode, avaient donné comme moyenne

$$c = 0,430.$$

Enfin la formule de M. Regnault donne pour la capacité calorifique de la térébenthine, entre 13 et 21 degrés,

$$c = 0,4328.$$

L'accord est donc très-satisfaisant.

ACTION DE L'IODE SUR LES SULFURES INSOLUBLES;

Par MM. E. FILHOL et J. MELLIÈS.

Nous avons été amenés à étudier l'action de l'iode sur les sulfures, par l'observation de quelques faits qui se présentent lorsqu'on analyse les eaux sulfureuses au moyen de l'iode. La manière d'agir de ce dernier corps sur les sulfures solubles étant de la part d'un de nous l'objet d'un travail particulier qui sera publié incessamment, nous ne nous occuperons ici que des sulfures insolubles.

Nos recherches ont porté sur les sulfures naturels et sur les sulfures artificiels. Nous avons fait agir l'iode sur ces composés; d'abord à sec, soit à la température ordinaire, soit à des températures plus ou moins élevées, dans des tubes scellés à la lampe, puis en solution dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme. Nous

allons succinctement exposer les principaux résultats de nos recherches.

Le sulfure de zinc, obtenu en décomposant une solution d'acétate de zinc par l'acide sulfurique, est rapidement décomposé par l'iode sec à la température ordinaire. Si l'on fait un mélange de ces deux corps pulvérisés, la réaction se produit immédiatement et la masse s'échauffe d'une manière bien sensible. Dans ces circonstances, la décomposition n'est jamais complète, même en présence d'un grand excès d'iode. Il se forme de l'iodure de zinc, et le soufre est mis en liberté. Il en est tout autrement lorsque le mélange d'iode et de sulfure est mis dans un tube de verre scellé, dont on élève la température jusqu'à 200 degrés; au bout de deux heures environ, le sulfure est entièrement détruit, et l'on obtient un mélange de soufre et d'iodure de zinc.

Si l'on jette de l'iode dans un vase contenant le sulfure de zinc en suspension dans l'eau, la réaction se produit lentement tout d'abord, puis avec une rapidité croissante à mesure que la quantité d'iodure de zinc déjà formé permet au liquide de dissoudre une plus grande quantité d'iode; puis elle se ralentit de nouveau, parce que le soufre déplacé est à l'état mou et englobe dans sa masse les dernières parcelles de sulfure. Elle n'est complète qu'au bout d'un temps assez long. Quand, au lieu d'opérer à froid, on porte le liquide à l'ébullition, la réaction se produit rapidement, et quelques minutes suffisent pour décomposer le sulfure de zinc.

Dans l'un comme dans l'autre cas, la presque totalité du sulfure est transformée en iodure; mais il se produit une action secondaire, qui détermine la formation d'une petite quantité de sulfate de zinc. Sur 1000 parties de sulfate de zinc, 985 se transforment en iodure et 15 en sulfate.

Lorsqu'on verse dans l'eau, tenant le sulfure de zinc en suspension, une solution aqueuse ou alcoolique d'iode, l'action se produit tout d'abord d'une manière presque instan-

tanée. Ce n'est que lorsque une grande partie du sulfure est déjà décomposée qu'elle se ralentit un peu pour se terminer comme il a été dit précédemment.

Quand on fait agir, sur le sulfure de zinc sec, l'iode en solution dans l'alcool, l'éther, le chloroforme ou le sulfure de carbone, la décomposition a lieu presque aussi rapidement que dans l'eau. La quantité de sulfate de zinc qui se produit est toujours très-faible, quoique variant un peu, suivant la nature du dissolvant; elle est nulle dans le sulfure de carbone.

En répétant les mêmes expériences, sur divers échantillons de blende finement pulvérisés, nous avons constaté qu'à la température ordinaire, quel que soit le dissolvant de l'iode, la décomposition du sulfure a lieu avec une extrême lenteur. Il en est tout autrement à une température un peu élevée; la décomposition ne devient rapidement complète que si on chauffe jusqu'à 200 degrés dans un tube scellé. La formation d'une petite quantité de sulfate a lieu comme dans le cas du sulfure artificiel, quand on opère en présence de l'eau et à la température de 100 degrés.

Il était intéressant de rechercher si la production du sulfate que nous avons signalée doit être attribuée à l'absorption de l'oxygène de l'air par le sulfure. Nous avons constaté, par des expériences multipliées, que ce phénomène d'oxydation est dû à la décomposition de l'eau qui a lieu avec production d'acide iodhydrique. L'acidité du liquide correspondant à la quantité de sulfate ne peut laisser aucun doute à cet égard. Au surplus, l'absence de toute quantité de sulfate parmi les produits obtenus dans des tubes pleins d'air et scellés à la lampe le prouve d'une manière incontestable [1].

---

[1] On peut aussi démontrer que l'air ne prend aucune part à la réaction en opérant comme il suit. On met le sulfure de zinc, bien lavé et encore humide, dans un flacon à trois tubulures où l'on verse de l'eau dis-

Le sulfure de manganèse artificiel s'est comporté, dans toutes nos expériences, de la même manière que le sulfate de zinc.

Il en est de même du sulfure de cadmium et du monosulfure de fer artificiel.

Le sesquisulfure de fer se décompose très-rapidement sous l'influence de l'iode, avec production de monoiodure de fer et dépôt de soufre. Dans ce cas, un équivalent d'iode déplace un équivalent et demi de soufre. Il est assez curieux de voir le protoiodure de fer se maintenir en présence d'un excès d'iode.

La pyrite blanche n'est pas sensiblement attaquée par l'iode à froid, ni même à la température de 100 degrés, mais à 200 degrés, dans un tube scellé et en présence d'un excès d'iode, la décomposition est complète au bout de deux heures. C'est encore un monoiodure de fer qui se forme, et 1 équivalent d'iode déplace 2 équivalents de soufre. La solution que l'on obtient, en traitant par l'eau le produit de la réaction, est de couleur brune, ce qui pourrait faire croire à un polyiodure; mais tous ses caractères sont ceux du protoiodure. La couleur brune tient à la présence d'un peu d'iode libre.

Les monosulfures de nickel et de cobalt sont lentement décomposés à froid, plus rapidement à 100 degrés. Les choses se passent comme dans le cas précédent. Le mélange d'iode pulvérisé avec l'un de ces sulfures ne produit pas d'éléva-

---

tillée, récemment bouillie et encore très-chaude, en quantité suffisante pour bien délayer le sulfure. A l'une des trois tubulures est adapté un tube communiquant avec un appareil à dégagement d'hydrogène; ce tube plonge dans le mélange, une deuxième tubulure porte un tube effilé destiné à donner issue au gaz; la troisième est munie d'un bouchon traversé par un tube à entonnoir dont l'extrémité inférieure plonge dans le liquide. On fait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène assez prolongé pour bien expulser l'air, et l'on y introduit ensuite, au moyen du tube à entonnoir, la solution iodée. Le sulfure de zinc est attaqué dans ces conditions tout aussi bien qu'à l'air libre, et donne lieu aux mêmes résultats.

tion de température sensible. A 200 degrés la réaction est rapide et complète.

Le monosulfure d'étain artificiel est facilement décomposé à froid par l'iode pulvérisé. La température du mélange s'élève à tel point qu'une portion de l'iode se volatilise. Il se forme du monoiodure d'étain; la même réaction se produit quand on fait agir sur ce sulfure l'iode en solution dans un des liquides précités. En employant l'alcool, on obtient l'iodure cristallisé en longues aiguilles.

L'or mussif est lentement décomposé à froid par l'iode, et cela quel que soit le dissolvant de ce corps; l'action est plus rapide à 100 degrés, et beaucoup plus encore à 200 degrés : il se forme du biodure d'étain.

Le sesquisulfure d'antimoine artificiel est rapidement décomposé à froid par l'iode pulvérisé; il se produit une élévation de température sensible. En présence de l'eau, la décomposition se fait très-vite; mais, dans ce cas, il se forme de l'oxyiodure d'antimoine et de l'acide iodhydrique.

Le sulfure d'antimoine naturel est difficilement décomposé, même à 100 degrés; mais il subit complétement l'action de l'iode à 200 degrés.

Les deux sulfures d'arsenic réagissent très-bien sur l'iode à froid. Le mélange de ces sulfures avec l'iode devient liquide à 80 degrés. Nous n'avons pas suffisamment établi la composition des iodures obtenus. Nous nous réservons de le faire ultérieurement.

Le sulfure de bismuth est attaqué par l'iode. Néanmoins, quand on mélange l'iode en poudre avec ce sulfure, il ne se produit qu'une faible élévation de température.

Le sulfure de plomb artificiel et sec mêlé à l'iode pulvérisé produit une réaction très-vive, on peut même dire instantanée. L'élévation de température est considérable, une grande quantité d'iode se sublime et l'iodure de plomb apparaît immédiatement avec sa couleur jaune. En présence de l'eau et des autres dissolvants de l'iode, la décom-

position est aussi rapide. Il ne se produit pas de sulfate de plomb. L'iode décompose aussi la galène lentement à froid, et en peu de temps à chaud et en présence de l'eau. Rien n'est plus facile que d'isoler l'iodure de plomb par l'eau bouillante qui le laisse déposer pendant le refroidissement. Le monosulfure de cuivre artificiel se décompose lentement sous l'influence de l'iode, et il se produit du sous-iodure de cuivre.

La chalkopyrite résiste à l'action de l'iode à froid ; cette action est très-lente et presque nulle même à 100 degrés ; mais elle est rapide et complète à 200 degrés. Il se produit du sous-iodure de cuivre insoluble dans l'eau et du protoiodure de fer soluble, de telle sorte qu'on peut se servir de ce procédé pour déterminer les proportions de fer et de cuivre contenus dans cette substance.

Le monosulfure de mercure, ou du moins le précipité qu'on obtient en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution d'azotate de sous-oxyde de mercure, subit très-rapidement l'action de l'iode ; mais il se forme un biodure de mercure. Ce fait pourrait être considéré comme un argument en faveur de la manière de voir des chimistes qui n'admettent pas l'existence du sous-sulfure de mercure.

Le bisulfure de mercure obtenu par précipitation est très-rapidement décomposé par l'iode, il en est de même du vermillon, et quand on mêle l'iode en poudre avec ce sulfure, on obtient une aussi grande élévation de température que lorsqu'on agit sur le sulfure de plomb artificiel. Il se forme du biodure de mercure. Une solution d'iode, dans un quelconque des liquides dont nous avons parlé, décompose également ce corps et avec une rapidité extrême.

Le cinabre est également attaqué par l'iode, mais plus lentement que le sulfure artificiel.

Le sulfure d'argent artificiel subit très-vite l'action de l'iode, il se forme de l'iodure d'argent et du soufre se dépose.

Enfin, les sulfures d'or et de platine sont lentement décomposés à froid, l'action marche plus rapidement à 100 degrés.

Les réactions que nous venons d'établir nous ont permis d'opérer certaines séparations de métaux, dont les sulfures sont plus ou moins facilement décomposables par l'iode, ou dont les iodures sont solubles ou insolubles.

Ainsi, l'analyse d'un mélange de blende et de galène peut se faire de la manière suivante : pulvériser le minerai, le placer avec un excès d'iode dans un tube qu'on scelle à la lampe, chauffer ce tube dans un bain d'huile et le maintenir à 200 degrés pendant trois heures ; briser l'ampoule, pulvériser ce qu'elle contient, et faire bouillir avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'excès d'iode ait disparu, laisser refroidir et filtrer : le zinc et le fer sont en dissolution, tandis que le plomb, le soufre et la gangue restent sur le filtre. On peut dissoudre l'iodure de plomb au moyen de l'eau bouillante.

On peut aussi séparer le cuivre de tous les métaux dont les iodures sont solubles, tels que le zinc, de fer, le manganèse, le cadmium, etc., en versant dans la solution qui contient ces divers corps un excès de sulfure de sodium. L'aluminium se précipite à l'état d'alumine, tous les autres métaux à l'état de sulfure. On ajoute à la liqueur un excès d'iode qui transforme tous les sulfures en iodures solubles ; tandis qu'il est sans action sur l'alumine, de telle sorte qu'on obtient cet oxyde simplement mélangé avec le soufre des sulfures et dont il est facile de le séparer.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DES AZOTATES ;

Par M. BERTHELOT.

§ 1. — Formation de l'azotate de potasse depuis ses éléments.

Pour comparer la force des diverses poudres entre elles et avec les autres matières explosives, il faut savoir la nature des réactions accomplies dans l'acte de la combustion et les quantités de chaleur dégagées par lesdites réactions. Or le calcul de ces quantités exige, dans la plupart des cas, la connaissance de la chaleur de formation de l'azotate de potasse, des divers azotates et de l'acide azotique, par leurs éléments, quantités qui étaient restées inconnues jusqu'à présent. J'ai réussi à les évaluer en faisant concourir les déterminations calorimétriques de MM. Dulong, Hess, Graham, Favre et Silbermann, Andrews, Woods, Thomsen, Deville et Hautefeuille, etc., avec les expériences de MM. Bunsen et Schischkoff sur la combustion de la poudre. J'ai dû compléter ces données par quelques mesures personnelles, extraites de recherches plus étendues et encore inédites. J'en ai déduit la chaleur de formation des azotates et azotites, celles des divers oxydes de l'azote, celle enfin des composés organiques qui dérivent de l'acide azotique, tels que l'éther azotique, la nitro-glycérine, la poudre-coton, l'acide picrique, le picrate de potasse, etc.

Dans le présent Mémoire, je vais m'occuper des azotates et azotites, en commençant par l'azotate de potasse.

La chaleur dégagée dans la formation de ce sel peut être calculée à l'aide des données suivantes :

1° Composition de la poudre mise en œuvre par M. Bunsen et Schischkoff (1) ;

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CII, p. 321 ; 1857.

2° Composition des produits de sa combustion, d'après les mêmes auteurs ;

3° Quantités de chaleur mises en jeu dans la formation de chacun de ses composants et dans la formation des composés qui en résultent, à l'exception de l'azotate de potasse ;

4° La chaleur de ce dernier sel est prise pour inconnue. Elle se déduit d'une donnée expérimentale due aux mêmes auteurs, savoir : la chaleur développée pendant la combustion de la poudre.

Exposons le détail des données numériques et des calculs, ces données étant éparses dans une multitude de Mémoires et la plupart n'ayant jamais été réunies jusqu'à ce jour :

I. — *Composition initiale de la poudre employée.*

Azotate de potasse			78,9
Soufre			9,8
Charbon	Carbone	7,6	11,0
	Hydrogène	0,4	
	Oxygène	3,0	

II. — *Composés formés par la combustion.*

Sulfate de potasse	42,2
Carbonate de potasse	12,6
Hyposulfite de potasse	3,2
Sulfure de potassium	2,1
Sulfocyanure de potassium	0,3
Sesquicarbonate d'ammoniaque	2,8
Azotate de potasse (échappé à la réaction)	3,7
Charbon (échappé à la réaction)	0,7
Soufre (échappé à la réaction)	0,1
Acide carbonique	20,1
Oxyde de carbone	0,9
Azote	9,9

Hydrogène sulfuré	0,18
Hydrogène	0,02
Oxygène	0,14
	98,9
Perte	1,1

III. — *Quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés qui concourent à la réaction.*

1. *Sulfate de potasse*, $SO^4K = 87^{gr},1 = S + O^4 + K$.

La formation de ce sel depuis les éléments résulte des opérations suivantes :

1° $S + O^3 = SO^3$ anhydre :

D'après Hess	51100
Favre	48600
Moyenne	49900

2° $SO^3 + HO = SO^4H$ monohydraté :

Hess	12400
Favre	9800
Abria	9700
Moyenne	10600

3° SO^4H + excès d'eau = SO^4H dilué, c'est-à-dire $SO^4H + n\,Aq$:

Hess	8000
Graham	8400
Abria	8100
Favre	8800
Thomsen	8700
Moyenne	8400

Donc la formation de $SO^4H + n\,Aq$, depuis les éléments, dégage 68900.

4° $K + O + HO$ + excès d'eau = $KO, HO + n\,Aq$:

Favre et Silbermann	76300
Woods	79800
Moyenne	78100

5° Union de l'acide étendu et de la base étendue pour former du sulfate de potasse dissous :

$$(SO^4H + n\,Aq) + (KHO^2 + n'\,Aq) = SO^4K + n''\,Aq.$$

Graham	16400
Andrews	16100
Favre et Silbermann	16100
Moyenne	16200

6° Séparation de SO^4K solide (chaleur de dissolution prise avec le signe contraire).

Graham	3270
Favre et Silbermann	3070
Chodnew	3060
Moyenne	3100

Après cette séparation, l'eau, mise en jeu dans la formation de l'acide sulfurique et de la potasse étendus, se retrouve en totalité et dans son état initial; ce qui dispense d'en tenir compte à la fin des transformations.

En ajoutant les quantités précédentes,

	68900	calories
	78100	»
	16200	»
	3100	»
on obtient la somme...	166300	calories.

Cette somme représente la chaleur de formation de $87^{gr},1$ de sulfate de potasse sec, SO^4K. Pour $42^{gr},2$, on trouvera 80600 calories.

2. *Carbonate de potasse*, $CO^3K = 69^{gr},1 = C + O^3 + K$.

La formation de ce sel, depuis les éléments, résulte des opérations suivantes :

1° $C + O^2 = CO^2$. Moyenne des auteurs (*Ann. de Ch.*, 4ᵉ série, t. VI, p. 359) 47000

2° $K + O + HO + n\,Aq = KHO^2 + n\,Aq$ 78100

3° Union du gaz carbonique avec la potasse dissoute,

$$CO^2 + (KHO^2 + n\,Aq) = CO^3K + n\,Aq.$$

Favre et Silbermann........ 12800

4° Séparation du carbonate de potasse solide et sec.

J'ai trouvé que ce sel dégage, par sa dissolution dans une grande quantité d'eau, 3300 calories pour 1 équivalent. La séparation du sel solide répond donc à —3300.

En ajoutant les valeurs ci-dessus

	47000	calories
	78100	»
	12800	»
	— 3300	»
la somme...	134600	calories

représente la chaleur de formation de $69^{gr},1$ de carbonate de potasse sec.

Pour $12^{gr},6$ on trouvera 24550 calories.

3. *Hyposulfite de potasse*, $S^2O^3K = 95^{gr},1 = S^2 + O^3 + K$.

1° $S^2 + O^2 + HO + n\,Aq = S^2O^3H + n\,Aq$ (Favre).	40500
2° $K + O + HO + n\,Aq = KHO^2 + n\,Aq$	78100
3° Union de l'acide et de la base étendus [Thomsen(¹)].	13500
4° Séparation du sel solide, non mesurée.	α
Chaleur de formation de $S^2O^3K = 95^{gr},1$....	$132100 + \alpha$.

Pour $3^{gr},2$, on trouvera $4400 + \frac{\alpha}{30}$, ou 4400, en négligeant $\frac{\alpha}{30}$, quantité qui ne peut guère dépasser 100 à 200 calories, d'après toutes les analogies.

(¹) Cette donnée de Thomsen se rapporte à la soude; mais l'union de la potasse ou de la soude avec un même acide dégage en général à peu près les mêmes quantités de chaleur pour un équivalent.

4. *Sulfure de potassium*, $KS = 55^{gr},1 = K + S$.

D'après Favre et Silbermann..... 45300,

soit, pour $2^{gr},1$, 1700 calories.

5. *Sulfocyanure de potassium.*

Les données manquent pour calculer la chaleur de formation de ce corps ; mais son poids s'élève à $0^{gr},3$ seulement. On pourrait le négliger; mais j'ai préféré l'évaluer comme sulfure de potassium : soit 300 calories.

6. *Sesquicarbonate d'ammoniaque,*

$$3CO^2, 2AzH^4O = 118^{gr},0 = 3C + 2Az + 8O + 8H.$$

1° $C + O^2 = CO^2$........................	47000	
$3CO^2$........................		141000
2° $H + O = HO$ (liquide) [moyenne des auteurs, *Ann. de Ch.*, 4e série, t. VI, p. 360].	34500	
$2HO$........................		69000
3° $Az + H^3 = AzH^3$ (gaz). Favre et Silbermann.	22730	
4° Dissolution de ce gaz..................	8740	
	31500	
$2AzH^3$ dissous........................		63000
5° Dissolution de $3CO^2$: environ...........		8400

6° Union de $3CO^2$ dissous avec $2AzH^3$ dissous,

$$3(CO^2 + n\,Aq) + 2(AzH^3 + n'\,Aq) = 3CO^2, 2AzH^4O + n''\,Aq.$$

La quantité de chaleur correspondante à cette réaction s'élève, d'après mes expériences, au nombre 14600.

7° J'ai trouvé la chaleur de dissolution du sesquicarbonate d'ammoniaque dans une grande quantité d'eau, pour 118 grammes, égale à — 8500.

Il faut prendre cette quantité avec le signe contraire........................ + 8500

Ajoutons ces diverses valeurs

	141 000
	69000
	63000
	14600
	8500
Somme...	296 100

La formation du sesquicarbonate d'ammoniaque solide, à partir des éléments, dégagera en définitive, pour 118 grammes, 296 100 calories; soit, pour $2^{gr},8$: 7 100 calories environ.

7. *Acide carbonique*, $CO^2 = 22^{gr},0 = C + O^2$.

Moyenne des auteurs........................ 47000.

La formation de $20^{gr},1$ répondra à 42900.

8. *Oxyde de carbone*. $CO = 14^{gr} = C + O$.

Moyenne des auteurs (*Ann. de Ch.*, 4e série, t. VI, p. 360). 12500.

La formation de $0^{gr},9$ répond à 800 calories.

9. *Hydrogène sulfuré*, $HS = 17^{gr} = H + S$.

Hautefeuille........... 2300

La formation de $0^{gr},18$ répond à 23 calories, quantité négligeable.

10. *Charbon*.

Le charbon employé dans la fabrication de la poudre n'est pas du carbone pur; il renferme de l'hydrogène et de l'oxygène, à peu près dans les proportions de l'eau. Par exemple, le charbon de la poudre que M. Bunsen a étudiée contenait sur 11,0 parties : $C = 7,6$; $H = 0,4$; $O = 3,0$. Or la combustion des charbons hydrogénés fournit plus de chaleur que celle qui répondrait au carbone qu'ils renferment, l'hydrogène et l'oxygène étant supposés à l'état

d'eau préexistante, c'est-à-dire ne concourant plus à la production de la chaleur (1). Ainsi MM. Favre et Silbermann (2), en brûlant de la braise de boulanger (qui contenait, pour 1 gramme de carbone, $0^{gr},027$ d'hydrogène), ont trouvé 52 440 calories, au lieu de 47 000, pour 6 grammes de carbone brûlés; ce qui fait un excès de 906 calories par gramme. En adoptant ce chiffre pour le charbon de la poudre, on trouve que la formation de $11^{gr},0$ dudit charbon, depuis les éléments, a dû dégager, pour $0^{gr},4$ d'hydrogène uni avec l'oxygène dans les proportions de l'eau, et avec $7^{gr},6$ de carbone simultanément,

$$0,4 \times 34500 - 7,6 \times 906 = 6\,900 \text{ calories.}$$

La formation de $0^{gr},7$ de charbon (poids échappé à la combustion) répond d'autre part à 400 calories.

IV. — *Calcul de l'azotate de potasse,*

$$AzO^6K = 101^{gr},1 = Az + O^6 + K.$$

On peut prendre la chaleur totale de formation de ce sel pour inconnue. Toutefois il est préférable, en vue des calculs ultérieurs, d'envisager la réunion successive des éléments de ce sel, réunion pour laquelle nous possédons déjà un certain nombre de données expérimentales. La quantité inconnue sera alors la chaleur de formation du bioxyde d'azote.

1° $Az + O^2 = AzO^2 = 30$ grammes dégage x calories.
2° $AzO^2 + O^3 + HO + n\,Aq = AzO^6H + n\,Aq$.
Favre.............. $+ 20\,700$.
3° $K + O + HO + n\,Aq = KHO^2 + n\,Aq$.... $+ 78\,100$.
4° Union de l'acide et de la base étendus :

$$(AzO^6H + n\,Aq) + (KHO^2 + n'\,Aq) = AzO^6K + n''\,Aq.$$

---

(1) *Voir* les travaux récents de M. Scheurer-Kestner sur la combustion de la houille.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 420; 1852.

Hess	14900
Graham	15100
Favre et Silbermann	15500
Thomsen	13600
Moyenne	14800

5° Séparation de l'azotate de potasse solide (chaleur de dissolution prise avec le signe contraire).

Graham	8600
Person	8700

En ajoutant ces diverses quantités, on trouve :

	x
	20700
	78100
	14800
	8600
Somme	122200 + x.

Formation de $101^{gr},1$ d'azotate de potasse sec : 122200 + x cal.,

soit pour $78^{gr},9$ (poids initial) .... $95500 + \frac{78.9}{101}x$,

et pour $3^{gr},7$ (poids final échappé à la combust.). $4400 + \frac{3.7}{101}x$.

Nous possédons maintenant toutes les données nécessaires pour calculer la chaleur de formation de l'azotate de potasse, ou plutôt celle du bioxyde d'azote, à l'aide de la chaleur dégagée dans la combustion de la poudre.

Or cette dernière quantité a été trouvée par MM. Bunsen et Schischkoff égale à $619^{cal},5$ pour 1 gramme de poudre, en opérant à volume constant; ces conditions ne sont pas identiques à celles qui répondent aux valeurs calorimétriques des réactions discutées dans les pages précédentes, lesquelles valeurs ont été déterminées sous pression constante. D'après le volume des gaz dégagés (193^{cc} à 0 degré et $0^{m},760$), on peut calculer la chaleur dégagée par la

poudre sous pression constante, laquelle est moindre de 5 calories environ, écart qui n'est guère supérieur à celui des erreurs probables des expériences. Nous admettrons d'ailleurs avec les auteurs précités que leur donnée calorimétrique s'applique à la formation des substances mêmes trouvées dans leurs analyses.

Ceci posé, voici le calcul.

État initial de la poudre employée.

Substances.	Poids.	Chaleur dégagée dans leur formation depuis les éléments.
AzO^6K	78,9 gr	95500 cal $+ \frac{78,9}{101}x$
S	9,8	0
Charbon	11,0	6900
Somme		$102400 + \frac{78,9}{101}x.$

État final des produits, après la combustion.

Substances.	Poids.	Chaleur dégagée dans leur formation depuis les éléments.
SO^4K	42,2 gr	80600 cal
CO^3K	12,6	24550
S^2O^3K	3,2	4400
KS	2,1	1700
C^2KAzS^2	0,3	300
$3CO^2, 2AzH^4O$	2,8	7100
CO^2	20,1	42900
CO	0,9	800
Az	9,9	0
HS	0,18	20
H	0,02	0
O	0,14	0
AzO^6K	3,7	$4400 + \frac{3,7}{101}x$

Substances.	Poids.	Chaleur dégagée dans leur formation depuis les éléments.
	gr	cal
Charbon.............	0,7	400
S..................	0,1	0
	98,9	$167200 + \frac{3,7}{101}x$
Perte (1).............	1,1	$1850 + \frac{0,04}{101}x$
	100,0	
Chaleur dégagée depuis les éléments.		$169000 + \frac{3,74}{101}x.$

La différence entre l'état initial et l'état final est

$$169000 + \frac{3,74}{101}x$$

$$102400 + \frac{78,9}{101}x$$

Différence... $\quad 66600 - \frac{75,16}{101}x$ calories.

Or, en passant de l'état initial défini ci-dessus à l'état final, on a dégagé une certaine quantité de chaleur, laquelle a été trouvée par expérience, comme il a été dit, égale à

61500 calories pour 100 grammes.

Donc

$$61500 = 66600 - \frac{75,16}{101}x,$$

$x = 6900$ ou, plus simplement, 7000 calories.

C'est la chaleur dégagée dans la formation du bioxyde d'azote,

$$Az + O^2 = AzO^2 = 30 \text{ grammes.}$$

---

(1) On a réparti la perte proportionnellement sur tous les composés, afin d'évaluer la quantité de chaleur correspondante.

La formation de l'azotate de potasse,

$$Az + O^6 + K = AzO^6K = 101 \text{ grammes},$$

dégage 129000 calories, en nombre rond.

Ces divers chiffres doivent être regardés comme provisoires, à cause de la complication des réactions qui ont servi à les calculer. Mais, tels quels, ils permettent d'établir approximativement un grand nombre de données intéressantes, telles que la chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote, et spécialement celle de l'acide azotique, celle des azotates, des azotites, celle enfin des composés organiques dérivés de l'acide azotique.

§ 2. — Formation de l'azotate de potasse par divers procédés.

I. La formation de ce sel, sous forme solide, avec les éléments, dégage 129000 calories, comme il vient d'être dit.

II. Dans les conditions de l'expérience de Cavendish, la formation de l'azotate de potasse a lieu au moyen de l'azote et de l'oxygène libres, traversés par l'étincelle électrique et mis en présence de la potasse étendue,

$$Az + O^5 + (KHO^2 + n\,Aq) = AzO^6K + n\,Aq.$$

Le dégagement de chaleur qui se produit alors est moindre que le précédent; il s'élève seulement à 42500 calories, d'après les données de la page 73.

Avec le carbonate de potasse dissous, il se réduirait à 30000 calories environ, en admettant que l'acide carbonique se dégageât sous forme gazeuse.

III. On peut se demander si toutes les quantités de chaleur comptées ici concourent à déterminer la réaction initiale, telle qu'elle s'opère dans le milieu gazeux traversé par l'étincelle. En effet, dans un tel milieu la réaction se

réduit à la production du bioxyde d'azote (7000 calories); ou bien à celle de l'acide hypoazotique (10000 environ); ou, tout au plus, en supposant les gaz humides, à la production de la vapeur de l'acide azotique hydraté (15000).

Or la présence de la potasse semble, à première vue, n'exercer d'influence directe sur aucune de ces formations, opérées au sein de l'atmosphère gazeuse. La potasse ne paraît intervenir qu'après coup, et pour séparer à mesure la vapeur nitreuse, dont la présence au sein des gaz pourrait ralentir ou arrêter la réaction commencée.

IV. Ces remarques, en effet, demeurent incontestables pour la vapeur nitreuse produite du premier coup. Mais on sait qu'il se forme en même temps une certaine proportion d'ozone, aux dépens de l'oxygène influencé par l'électricité. Or l'ozone, soit qu'il ait été obtenu par l'intermède de l'électricité, ou par celui du phosphore, ou autrement, possède la propriété d'oxyder l'azote à la température ordinaire : il le change en azotate, au contact d'une dissolution de potasse ou de chaux. Le chiffre 42500 demeure applicable à ce mode de réaction et représente un travail qui concourt à le déterminer, pourvu qu'on en déduise la chaleur préalablement dégagée (ou absorbée ?), lorsque l'oxygène a été transformé en ozone.

§ 3. — Azotate de soude.

I. Soit la formation de ce sel, sous forme solide, à partir des éléments,

$$Az + O^6 + Na = AzO^6Na = 85 \text{ grammes.}$$

(1) $Az + O^5 + HO + nAq = AzO^6H + nAq$..... + 27700

(2) $Na + O + HO + nHq = NaHO^2 + nAq$:

Favre et Silbermann......	73500	
Woods..................	75800	
Moyenne......	74600	+ 74600

(3) Union de l'acide avec la base étendu :

Favre et Silbermann......	15300	
Thomsen...............	13700	
Moyenne......	14500	+ 14500

(4) Séparation de l'azotate de soude dissous sous la forme solide :

Graham..................	5050	
Person..................	4700	
Moyenne......	4900	+ 4900
Somme.........		+121700.

La formation de 85 grammes de AzO^6Na dégage donc 122000 calories en nombre rond.

II. Celle de l'azotate de soude dissous, au moyen de la soude en solution étendue, de l'azote et de l'oxygène, dégage 42200, c'est-à-dire le même chiffre sensiblement que la formation de l'azotate de potasse.

III. La formation des azotates de potasse et de soude dissous, au moyen des carbonates correspondants dissous, de l'azote et de l'oxygène, donne lieu à 30000 calories environ pour les deux sels.

Le même chiffre s'applique aussi à la formation de l'azotate de chaux dissous, au moyen de l'azote, de l'oxygène et du carbonate de chaux, en présence de l'eau.

IV. Dans le cas où la nitrification ne s'opère pas aux dépens de l'azote et de l'oxygène libres, mais aux dépens de l'oxygène libre et d'un composé azoté préxistant, tel que l'ammoniaque, les cyanures, etc., la chaleur dégagée varie avec la nature dudit composé; mais elle est à peu près indépendante de la nature particulière de l'alcali dissous qui concourt à la réaction (potasse, soude, chaux); elle est aussi la même avec les divers carbonates, comparés entre eux. Ceci résulte d'un fait d'observation, à savoir que l'union d'un même acide avec les divers alcalis fixes dé-

gage à peu près les mêmes quantités de chaleur. Il suffira donc de renvoyer aux chiffres du Mémoire suivant et aux déductions correspondantes.

§ 4. — Azotate d'ammoniaque.

I. Soit la formation de ce sel solide, à partir des éléments, formation qui n'est pas équivalente à celle des autres azotates alcalins, en raison de la composition de l'ammoniaque,

$$Az^2 + O^6 + H^4 = Az\,O^6H, Az\,H^3 = 80 \text{ grammes.}$$

(1) $H + O = HO$		+ 34500
(2) $Az + O^5 + HO + n\,Aq = Az\,O^6H + n\,Aq$		+ 27700
(3) $Az + H^3 + n\,Aq = Az\,H^3 + n\,Aq$		+ 31500
(4) Union de l'acide avec la base dissoute:		
Hess	14700	
Favre et Silbermann	13700	
Moyenne	14200	+ 14200
(5) Séparation de l'azotate d'ammoniaque solide :		
Graham	6000	+ 6000
Somme		+113900.

II. La formation de 80 grammes d'azotate d'ammoniaque solide dégage 114000 calories, en nombre rond; un peu moins que la formation d'un équivalent de potasse (129000) ou de soude (122000), à partir des éléments.

Elle l'emporte, au contraire, sur la formation du chlorhydrate d'ammoniaque (89000); tandis qu'elle est surpassée par celle du sulfate (151000). Il n'y a donc aucun rapprochement général à établir entre les divers sels ammoniacaux, comparés soit entre eux, soit avec les sels alcalins correspondants, en ce qui touche la formation de ces sels depuis les éléments.

III. Cependant voici une remarque très-intéressante.

Entre la formation de deux sels, formés par une même base alcaline et deux acides distincts, et envisagés sous la forme solide et anhydre, on trouve une différence thermique à peu près constante, quelle que soit la base, lorsqu'on compte les quantités de chaleur dégagées depuis les éléments jusqu'aux sels anhydres. Par exemple, la formation des sulfates de potasse, de soude, d'ammoniaque dégage 37000 calories de plus que celle des azotates correspondants; la formation des azotates eux-mêmes dégage 25000 calories de plus que celle des chlorures.

Mais cette différence cesse d'être constante, lorsqu'on compare les sels alcalins aux sels métalliques, tels que ceux de plomb ou d'argent; ou bien encore les sels alcalins aux sels d'hydrogène, c'est-à-dire aux acides, pris sous la forme gazeuse.

IV. Si l'on admet que l'équivalent d'eau nécessaire à la constitution des sels ammoniacaux est formé d'avance, comme il arrive lorsque l'azotate d'ammoniaque prend naissance de toutes pièces au sein des pluies d'orage, cette formation dégage :

le sel étant supposé solide.....	79500	calories
le sel étant supposé dissous....	73500	»

soit 36800 calories par équivalent d'azote entré en combinaison en présence d'un excès d'eau : ce chiffre mérite d'être remarqué, car il est à peu près égal à la chaleur dégagée dans la formation d'un équivalent d'eau au moyen de l'hydrogène.

V. J'ai examiné dans un autre Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 68 et suiv.) les décompositions que l'azotate d'ammoniaque éprouve sous l'influence de la chaleur. Ces décompositions sont au nombre de cinq, savoir :

1° La décomposition partielle de l'azotate d'ammoniaque fondu en acide azotique gazeux et ammoniaque, laquelle

paraît se produire avant toute autre et à une plus basse température; elle répond nécessairement à une absorption de chaleur, soit 40 000 calories environ (page 75 du Mémoire précité);

2° La formation du protoxyde d'azote au moyen de l'azotate d'ammoniaque, laquelle se produit à une température plus haute et sous l'influence d'un échauffement ménagé. Il manquait à mes indications la valeur exacte de la chaleur de formation du bioxyde d'azote. En tenant compte de cette quantité (*voir* p. 72 du Mémoire précité), on trouve que la réaction

$$AzO^6H, AzH^3 \text{ (fondu)} = Az^2O^2 + 2H^2O^2 \text{ (gaz)}$$

absorbe 7500 calories, quantité bien moindre que celle qui est absorbée lors de la décomposition préalable du sel en acide azotique gazeux et ammoniaque. Si l'action véritable s'exerçait entre ces deux composés, la formation du protoxyde d'azote

$$AzO^6H \text{ (gaz)} + AzH^3 = Az^2O^2 + 2H^2O^2 \text{ (gaz)}$$

dégagerait 32 500 calories.

3° Sous l'influence d'un échauffement brusque, on voit apparaître les décompositions explosives de l'azotate d'ammoniaque (p. 77 du Mémoire précité). L'une d'elles engendre de l'azote et du bioxyde d'azote :

$$AzO^6H, AzH^3 \text{ (fondu)} = Az^2 + O^2 + 2H^2O^2 \text{ (gaz)} \ldots \quad +10000^{cal}$$

Cette réaction, à l'inverse des deux précédentes, donne donc lieu à un dégagement de chaleur; ce qui en explique le caractère explosif.

4° On observe encore la formation de l'azote et du bioxyde d'azote :

$$AzO^6H, AzH^3 \text{ (fondu)} = AzO^2 + Az + 2H^2O^2 \text{ (gaz)}. \quad +17000.$$

Elle répond à un dégagement de chaleur plus grand que la précédente.

5° Un dégagement plus grand encore se manifeste lorsque l'azotate d'ammoniaque engendre de l'azote et de l'acide hypoazotique.

Ainsi l'azotate d'ammoniaque peut éprouver jusqu'à cinq modes de décomposition, distincts ou simultanés. Ces modes divers, ou plus exactement la prédominance de quelqu'un d'entre eux, dépendent de la température à laquelle se produit la décomposition. Or ladite température n'est pas fixe; elle est elle-même subordonnée à la vitesse de l'échauffement (*voir* le Mémoire cité, t. XVIII, p. 128, 152 et surtout p. 154); et j'ai établi par un grand nombre d'observations que chaque mode de décomposition se développe à partir d'une certaine température et qu'il transforme un poids limité de matière, à une température constante et dans un intervalle de temps déterminé.

J'insiste spécialement sur cette aptitude singulière que présente l'azotate d'ammoniaque à éprouver plusieurs modes de décomposition distincts, suivant la vitesse de l'échauffement et la température à laquelle le corps est porté, les unes de ces décompositions ayant lieu avec dégagement de chaleur, les autres avec absorption de chaleur : aptitude qui se retrouve chez la plupart des corps décomposables avec dégagement de chaleur et surtout chez les corps explosifs proprement dits. Elle explique les effets si variés que peut produire l'explosion d'un seul et même corps, suivant le mode d'inflammation.

§ 5. — Azotates terreux.

I. On ignore la quantité de chaleur dégagée pendant l'oxydation des métaux alcalino-terreux, calcium, baryum, strontium; ce qui ne permet pas de calculer la chaleur de formation de leurs azotates.

II. Pour le magnésium, le calcul est possible.

$$Az + O^6 + Mg = Az\,O^6\,Mg \text{ solide.}$$

(1)	$Az + O^5 + HO + n Aq = AzO^6H + n Aq$.	$+ 27700$
(2)	$Mg + O = MgO$ anhydre (Woods)......	$+ 85400$
(3)	MgO (anhydre) $+ AzO^6H$ étendu (Andrews).	$+ 20600$
(4)	Séparation de l'azotate de la dissolution...	X
	Somme........	$133700 + X$.

X est probablement une quantité positive; car les azotates de potasse, de soude, de chaux et de strontiane, tous sels analogues, dégagent de la chaleur en se séparant de leurs dissolutions. A la vérité, l'azotate de magnésie n'a pas pu être obtenu à l'état anhydre, attendu qu'il se décompose pendant la dessiccation. Mais cette difficulté pourra sans doute être éludée par quelque tour de main analogue à celui qui a fourni le chlorure de magnésium anhydre.

D'après les chiffres ci-dessus, la formation de l'azotate de magnésie, depuis les éléments, dégagerait un peu plus de chaleur que celle de l'azotate de potasse (129000). Le chlorure de magnésium anhydre (112000) l'emporte également sur le chlorure de potassium (103000).

§ 6. — Azotates métalliques divers.

I. Pour l'azotate de zinc solide,

$$Az + O^6 + Zn = AzO^6Zn,$$

je trouve $80000 + X$, X étant la chaleur de dissolution prise avec le signe contraire.

II. Pour l'azotate de protoxyde de fer solide,

$$Az + O^6 + Fe = AzO^6Fe,$$

je trouve $73000 + X$.

III. Pour les azotates de cobalt, de nickel, de cadmium, même valeur à peu près : $65000 + X$.

IV. Azotate de cuivre : $54000 + X$.

Les valeurs de X, pour ces divers sels, sont inconnues, lesdits sels n'ayant pas été obtenus jusqu'ici à l'état

anhydre; mais elles ne dépassent certainement pas quelques milliers de calories, d'après les analogies.

§ 7. — Azotate de plomb,

$$Az + O^6 + Pb = AzO^6Pb \text{ solide} = 165^{gr},5.$$

(1) $Az + O^5 + HO + n\,Aq = AzO^6H + n\,Aq$....		+27700
(2) $Pb + O = PbO$:		
Favre et Silbermann....	27700	
Woods...............	26400	
Moyenne.....	27000	+27000
(3) Union de l'acide étendu avec l'oxyde :		
Andrews.........	9900	
Favre et Silbermann.....	9400	
Moyenne.....	9600	+ 9600
(4) Séparation du sel de sa dissolution :		
Favre et Silbermann......	2500	+ 2500
Somme..........		+66800.

La formation de l'azotate de plomb, depuis les éléments, dégage donc 67000 calories en nombre rond.

§ 8. — Azotate d'argent,

$$Az + O^6 + Ag = AzO^6Ag \text{ solide} = 170 \text{ grammes}.$$

(1) $Az + O^5 + HO + n\,Aq = AzO^6H + n\,Aq$....		+27700
(2) $Ag + O = AgO$:		
Favre et Silbermann......	6100	
Woods.................	10400	
Moyenne.....	8200	+ 8200
(3) Union de l'acide étendu avec l'oxyde :		
Andrews..............	8100	
Favre et Silbermann.....	6200	
Moyenne.....	7100	+ 7100

(4) Séparation du sel de sa dissolution :

Favre et Silbermann.....	5300	+ 5300
Somme...........		+48300.

La formation de l'azotate d'argent dégage donc 48500 calories en nombre rond.

Telles sont les valeurs thermiques qui répondent à la formation des principaux azotates, depuis leurs éléments; j'ai cru nécessaire d'en donner la liste, parce que ces valeurs permettent de calculer la chaleur dégagée dans la déflagration des poudres formées par ces azotates.

§ 9. — Formation des azotites.

I. *Azotite de potasse*,

$$Az + O^4 + K = AzO^4K \text{ solide} = 85 \text{ grammes.}$$

La formation de l'acide azoteux dissous absorbe, à partir du bioxyde d'azote, de l'oxygène et de l'eau, 6600 ou en nombre rond 7000 calories (Favre); celle du bioxyde d'azote, avec les éléments, dégageant 7000, on en conclut :

(1) $Az + O^3 + HO + nAq = AzO^4H + nAq$	0
(2) $K + O + HO + nAq = KHO^2 + nAq$	78100
(3) Union de l'acide étendu avec la base, évaluée au même chiffre que l'acide azotique...........	15000
(4) Séparation de l'azotite de potasse solide, évaluée au même chiffre que l'azotate............. ..	8600
Somme.........	101700.

La formation de l'azotite de potasse solide dégagerait donc environ 102000 calories, chiffre probablement trop fort, parce les évaluations (3) et (4) me semblent un peu exagérées. Si le sel était dissous et la potasse formée d'avance, la formation du même sel se réduirait à 15000

calories. Elle tomberait à 2000, si elle avait lieu aux dépens du carbonate de potasse dissous.

La transformation de l'azotite en azotate, par fixation de deux équivalents d'oxygène, dégagerait + 27000 calories.

II. *Azotite d'ammoniaque*,

$$Az^2 + O^4 + H^4 = AzO^4H, AzH^3 \text{ solide} = 64 \text{ grammes.}$$

(1)	$Az + O^4 + H + nAq = AzO^4H + nAq$	34500
(2)	$Az + H^3 + nAq = AzH^3 + nAq$	31500
(3)	Union de l'acide et de la base dissous, environ...	14000
(4)	Séparation du sel solide, évaluée à	6000
	Somme	86000.

La formation du sel solide dégagerait donc environ 86000 calories;

La formation du sel dissous ou fondu : 80000.

Enfin la décomposition de l'azotite d'ammoniaque en eau et azote,

$$AzO^4H, AzH^3 = Az^2 + 2H^2O^2,$$

opérée sur le sel dissous, dégage 58000 calories;

Sur le sel fondu et donnant naissance à l'eau gazeuse, + 38000 calories.

Ces chiffres expliquent le caractère explosif de la réaction. Ils montrent en même temps que l'union de l'azote avec les éléments de l'eau, pendant l'évaporation de ce liquide, et la formation de l'azotite d'ammoniaque dans cette circonstance, réactions annoncées par Schönbein, sont tout à fait invraisemblables.

SUR LA NITRIFICATION NATURELLE ;

Par M. BERTHELOT.

---

1. La formation du nitre dans la nature est un phénomènes des plus obscurs, malgré les nombreuses recherches dont cette formation a été l'objet depuis des siècles. Un certain nombre des conditions qui la favorisent ont été reconnues; mais on ignore le mécanisme principal qui y préside.

En général, la nitrification naturelle résulte de l'oxydation lente des composés organiques azotés, ou même de l'ammoniaque, opérée par l'oxygène de l'air, avec le concours de l'eau et d'un carbonate alcalin ou terreux. Les substances argileuses et les matières poreuses paraissent la favoriser; mais on discute encore la question de savoir si l'azote libre peut lui-même intervenir dans la formation du salpêtre. Cette oxydation lente est-elle simplement provoquée par la présence des corps poreux? L'argile, les principes humiques, les composés sulfurés, ferrugineux et les autres corps oxydables qui se détruisent dans le sol en même temps que le nitre se forme, sont-ils les intermèdes de quelque réaction spéciale? Les mycodermes déterminent-ils cette oxydation, à la façon d'une fermentation? L'ozone, enfin, y joue-t-il quelque rôle?

Je n'ai pas la prétention de décider ici des problèmes pendants depuis tant d'années et sur lesquels j'ai fait moi-même quelques essais; cependant je crois que l'étude des quantités de chaleur dégagées durant l'acte de la nitrification peut y apporter une nouvelle lumière. Pour rendre la discussion plus nette, tâchons au préalable de préciser les conditions chimiques de cette oxydation, autant que faire se peut dans l'état présent de nos connaissances.

2. Les expériences les plus développées qui aient été faites sur les conditions chimiques de la nitrification sont, même aujourd'hui, celles de MM. Thouvenel, bienqu'elles remontent à près d'un siècle. [*Mémoires de l'Académie des Sciences* (*Savants étrangers*), t. XI, 1787.] Elles indiquent :

Que la nitrification s'opère principalement sur les composés gazeux produits dans la putréfaction (nous savons aujourd'hui que les principaux de ces composés sont l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque, le sulfhydrate, le cyanhydrate d'ammoniaque et peut-être l'acide cyanhydrique?);

Qu'elle s'opère mieux en présence des sels alcalins ou terreux qu'en leur absence;

Enfin qu'elle n'a guère lieu qu'avec les carbonates, à l'exclusion des sulfates.

3. On peut rendre compte de ces diverses circonstances si l'on observe que le dégagement de l'ammoniaque gazeuse, fournie par la lente métamorphose des principes organiques azotés, se fait seulement dans un milieu alcalin. Dans une liqueur acide, il est clair que ce dégagement ne peut avoir lieu. Il n'a pas lieu non plus dans une liqueur capable de former uniquement, par double décomposition, des sels ammoniacaux neutres et fixes, tels que le sulfate. Au contraire, il est facilité lorsque la liqueur peut donner naissance, par double décomposition, à un sel ammoniacal volatil, tel que le carbonate.

4. La présence d'un alcali fixe, ou d'un carbonate alcalin, n'est pas seulement utile pour mettre en liberté l'ammoniaque préexistante des sels ammoniacaux; elle détermine en outre la génération de l'ammoniaque aux dépens des principes organiques azotés.

5. Ce n'est pas tout : la présence d'un alcali ou d'un sel à réaction alcaline est très-efficace pour accélérer l'oxydation des principes organiques par l'oxygène de l'air, et

cela dès la température ordinaire; tandis qu'ils résistent bien davantage dans un milieu acide.

6. Le mode même qui préside à l'oxydation de l'ammoniaque, pendant la nitrification, concourt à expliquer l'efficacité des alcalis fixes et de leurs carbonates. En effet, l'oxydation lente de l'ammoniaque développe de l'acide azotique, lequel ne peut que s'unir à mesure avec les portions d'ammoniaque libre et non oxydée, pour former de l'azotate d'ammoniaque, c'est-à-dire un sel fixe à la température ordinaire et privé de réaction alcaline. Si l'on opérait sur un principe azoté, pris isolément, la moitié de l'ammoniaque serait ainsi soustraite à l'action oxydante; en même temps la liqueur tendrait sans cesse à perdre la réaction alcaline, due à l'existence de l'ammoniaque libre, réaction qui facilite l'oxydation. Mais le carbonate alcalin maintient l'alcalinité, parce qu'il transforme à mesure l'azotate d'ammoniaque en azotate alcalin fixe et en ammoniaque, laquelle est susceptible d'une oxydation ultérieure.

Rapprochons ces diverses circonstances des phénomènes thermiques qui les accompagnent et qui permettront d'en mieux concevoir le rôle et l'efficacité.

7. Transformation de l'ammoniaque en acide azotique et en azotate d'ammoniaque :

Ammoniaque........ $AzH^3 + O^8 = AzO^6H + 2HO$,
Azotate d'ammoniaque. $2AzH^3 + O^8 = AzO^6H, AzH^3 + 2HO$.

La formation de l'ammoniaque gazeuse par ses éléments,

$$Az + H^3 = AzH^3,$$

dégage, d'après Favre et Silbermann, 22700 calories (22500); celle de l'ammoniaque dissoute,

$$Az + H^3 + n\,Aq = AzH^3 + n\,Aq,$$

dégage 31500; enfin la formation de l'eau,

$$H + O = HO,$$

dégage 34500 ou 29500, selon que l'eau se produit dans l'état liquide ou dans l'état gazeux.

Il suit de là que l'oxydation de l'ammoniaque dégage les quantités de chaleur suivantes, selon la nature et l'état des produits auxquels elle donne naissance :

(1) *Formation de l'azote :*

$$AzH^3 + 3O = Az + 3HO.$$

Ammoniaque gazeuse et eau gazeuse.	88500 — 22500 = 66000
Ammoniaque dissoute et eau liquide.	103500 — 31500 = 72000
Ammoniaque gazeuse et eau liquide..	103500 — 22500 = 81000

(2) *Formation du bioxyde d'azote* (voir p. 75) :

$$AzH^3 + 5O = AzO^2 + 3HO.$$

Ammoniaque gazeuse et eau gazeuse................	73000
Ammoniaque gazeuse et eau liquide................	88000

(3) *Formation de l'acide azoteux :*

$$AzH^3 + 6O = AzO^4H + 2HO.$$

Ammoniaque gazeuse, eau liquide, acide azoteux étendu.	81500

(4) *Formation de l'acide azotique :*

$$AzH^3 + 8O = AzO^6H + 2HO.$$

Ammoniaque gazeuse, eau et acide azotique gazeux env.	81000
» » eau liquide, acide azotique étendu.	108500
Ammoniaque dissoute, acide azotique étendu.........	99500

(5) *Formation de l'azotite d'ammoniaque dissous :*

$$2AzH^3 + 6O = AzO^4H, AzH^3 + 2HO.$$

Ammoniaque gazeuse, azotite dissous, environ........	104000
Soit, pour $AzH^3 + 3O$........................	52000

La réaction des mêmes corps, produisant de l'eau et de l'azote, développe moitié plus de chaleur (81000) ; aussi la décomposition de l'azotite d'ammoniaque en azote et eau s'opère-t-elle avec une grande facilité.

(6) *Formation de l'azotate d'ammoniaque dissous :*

$$2AzH^3 + 8O = AzO^6H, AzH^3 + 2HO.$$

Ammoniaque gazeuse, azotate dissous..............	131000
Soit, pour $AzH^3 + 4O$........................	65000

(7) *Transformation de l'azotite d'ammoniaque dissous en azotate :*

Cette transformation et plus généralement celle d'un azotite dissous en un azotate de la même base, transformation que plusieurs auteurs admettent comme se produisant dans la nitrification, dégage environ 27000 calories.

8. Tous ces chiffres sont applicables à l'oxydation de l'ammoniaque par l'oxygène libre, que cette oxydation ait lieu par combustion brusque, ou qu'elle soit provoquée à une moindre température par la mousse de platine, ou bien encore qu'elle ait lieu lentement et à la température ordinaire, comme dans la nitrification.

9. Ils montrent que la formation des composés oxygénés de l'azote, par l'oxydation de l'ammoniaque, se produit toujours avec dégagement de chaleur ; elle peut donc avoir toujours lieu sans le concours d'aucune énergie étrangère : circonstance qui ne se présente que pour certains des oxydes de l'azote, et non pour tous, lorsqu'on cherche à les former au moyen de l'azote libre. De là une facilité plus grande pour obtenir lesdits oxydes en partant de l'ammoniaque.

10. Réciproquement, la formation de l'ammoniaque par la réaction de l'hydrogène sur les divers oxydes de l'azote dégage toujours plus de chaleur que la même formation effectuée au moyen de l'azote libre : ce qui explique la facilité plus grande de la première réaction. Mais je ne veux pas m'étendre sur ce sujet, étranger à la question de la nitrification.

11. J'ai fait diverses expériences pour rechercher si l'ammoniaque libre pourrait être oxydée directement par

l'oxygène de l'air, dès la température ordinaire, avec le concours du temps. J'ai opéré en présence de la potasse et de son carbonate dissous, dans de grands flacons pleins d'air, bien clos et exposés à une lumière peu intense. J'ai aussi fait intervenir, simultanément aux alcalis, une petite quantité de certaines matières oxydables, naturellement désignées, telles que le glucose et l'essence de térébenthine. Mais je n'ai point obtenu de nitre, même au bout de plusieurs mois (mars à juin 1871). Malgré ces essais négatifs, l'oxydation de l'ammoniaque pendant la nitrification ne me paraît pas pouvoir être révoquée en doute; mais les conditions qui y président demeurent incomplétement connues,

12. Transformation intégrale de l'azotate d'ammoniaque en azotate de potasse :

Nous avons dit que l'ammoniaque pouvait fournir d'abord, en s'oxydant, de l'azotate d'ammoniaque. Montrons comment la totalité de l'azote contenu dans ce sel passe à l'état d'azotate de potasse.

Deux phases se manifestent pendant ce changement. La première transformation engendre de l'azotate de potasse et de l'ammoniaque, ultérieurement oxydable. Cette transformation s'exécute, soit dans la nature, soit dans les laboratoires, au moyen du carbonate de potasse dissous. La double décomposition entre les deux sels, dissous séparément et à équivalents égaux, donne lieu, d'après mes expériences, à un phénomène thermique considérable, je veux dire à une absorption de 3000 calories par équivalent : ce phénomène indique que le carbonate de potasse se change en carbonate d'ammoniaque dans la liqueur; car la formation du dernier sel, au moyen de l'acide dissous et de la base, dégage bien moins de chaleur que celle du carbonate de potasse. J'y reviendrai à d'autres points de vue. Aujourd'hui je me borne à insister sur la formation du carbonate d'ammoniaque dans la dissolution. Or ce sel n'est ni fixe ni stable : il disparaît par le fait de l'évaporation

de la liqueur, ou même par le seul fait de la diffusion de l'acide carbonique et de l'ammoniaque dans une atmosphère illimitée; de telle sorte qu'il ne reste plus à la fin que l'azotate de potasse, soit dans la liqueur concentrée par évaporation ignée, soit dans les résidus efflorescents qu'elle abandonne par évaporation spontanée.

L'ammoniaque, d'autre part, qui a été ramenée à l'état gazeux, se trouve séparée de l'acide carbonique par la diffusion des deux gaz dans une atmosphère illimitée; elle s'oxyde de nouveau sous l'influence des mêmes causes, quelles qu'elles soient, qui ont déjà changé la moitié de cette base en acide azotique. L'autre moitié devient à son tour de l'azotate d'ammoniaque; et ce dernier corps reproduit encore de l'ammoniaque par les mêmes mécanismes; mais il n'en reproduit que le quart de la quantité primitive. La chaîne des réactions se poursuit ainsi, et la totalité de l'ammoniaque finit par être changée en azotate de potasse, pourvu que la liqueur renferme un excès de carbonate de potasse.

La transformation de l'azotate d'ammoniaque en azotates de chaux ou de magnésie dans la nature s'opère en vertu de réactions semblables; avec cette différence pourtant que les doubles décompositions peuvent avoir lieu entre l'azotate d'ammoniaque et les carbonates terreux dissous à la faveur de l'acide carbonique (bicarbonates). Le carbonate de magnésie peut aussi se dissoudre en formant un sel double avec le carbonate d'ammoniaque. Malgré ces diversités de détail, les mécanismes généraux demeurent les mêmess qu'il s'agisse des azotates de potasse, de chaux ou de magnésie.

13. Rapportons maintenant la nitrification à l'ammoniaque et à l'azotate de potasse immédiatement, sans nous préoccuper des intermédiaires, et calculons la chaleur dégagée

$$AzH^3 + 8O + (CO^3K + n\,Aq) = (AzO^6K + n\,Aq) + 3HO + CO^2.$$

Cette réaction [1] dégage 110500 calories; elle diffère à peine de la formation de l'acide azotique étendu : l'excès, c'est-à-dire 2000 calories environ, représente la différence entre la chaleur de combinaison de l'acide azotique étendu et celle du gaz carbonique avec la potasse. On voit par là, comme tout à l'heure, que la nitrification naturelle, une fois provoquée, et dans les conditions mêmes où elle a lieu, c'est-à-dire en présence des carbonates alcalins ou terreux, peut s'effectuer sans le concours d'aucune énergie étrangère.

14. Elle s'effectue d'autant mieux que ce concours lui-même ne lui fait pas défaut, attendu que l'oxydation des principes organiques azotés ou non azotés se développe en même temps que celle de l'ammoniaque fournie par ces principes et dégage une quantité de chaleur additionnelle. Ce point demande à être développé.

La présence d'un alcali, libre ou carbonaté, facilite, nous l'avons dit, l'absorption de l'oxygène par le principe organique. C'est là un fait qui s'explique encore par des considérations thermiques, attendu que l'oxydation desdits principes engendre des acides, dont la formation et la combinaison simultanée avec l'alcali dégagent plus de chaleur que n'en ferait la formation pure et simple du même acide libre. Par exemple, le changement de l'alcool en acétate de potasse dégage 14000 calories de plus que son changement en acide acétique libre.

L'oxydation elle-même devient souvent plus profonde sous l'influence de ce travail additionnel; ce qui exagère encore le dégagement de chaleur. Tel est le cas de l'alcool. On sait combien il est difficile d'oxyder l'alcool par l'oxygène libre, à basse température et sans intermédiaire. Il faut porter l'alcool pris isolément à une température beau-

---

[1] Ammoniaque et acide carbonique gazeux; carbonate et azotate de potsse dissous.

coup plus élevée pour lui faire absorber l'oxygène, en formant d'abord de l'aldéhyde et de l'acide acétique. Mais il en est autrement si l'on met l'alcool en présence de l'oxygène et d'un alcali simultanément : alors l'alcool s'oxyde peu à peu, dès la température ordinaire, et il forme non seulement de l'acide acétique, mais même de l'acide oxalique, ou plutôt un oxalate. Or la métamorphose de l'alcool en oxalate de potasse dissous dégage 164000 calories de plus (par équivalent d'alcool) que la métamorphose de l'alcool en acétate.

Les phénomèmes du même genre sont très-communs en chimie organique : ils jouent certainement un rôle dans la nitrification naturelle. Leur interprétation me paraît devoir être tirée en grande partie des considérations thermochimiques, attendu que les réactions chimiques sont d'autant plus faciles, toutes choses égales d'ailleurs, qu'elles dégagent une plus grande quantité de chalenr.

15. Montrons enfin qu'un concours analogue peut se produire, dans l'hypothèse où les azotates résulteraient directement de l'oxydation des principes organiques azotés. Il suffira, pour prendre un exemple précis, de faire le calcul approximatif de la chaleur dégagée dans la nitrification de l'acide cyanhydrique, ou plutôt du cyanure de potassium : calcul de quelque intérêt par lui-même, les cyanures existant souvent dans les briques et autres matériaux nitrifiables. Soit donc

$$(C^2AzK + n\text{Aq}) + 10O = (AzO^6K + n\text{Aq}) + C^2O^4.$$

Le calcul peut se faire comme il suit :

1° Séparation du cyanure alcalin dissous en potasse et acide cyanhydrique dissous :

Andrews..................	— 3600 calories.
Thomsen..................	— 2800
Moyenne..............	— 3200

J'ai trouvé moi-même dans des expériences inédites la valeur . . . . —2960

J'adopterai le chiffre . . . . —3000

2° Séparation de l'eau et de l'acide liquides :

J'ai trouvé pour une liqueur étendue la valeur. —400

3° Oxydation de l'acide cyanhydrique pur et liquide :

$$C^2HAz + 5O = C^2O^4 + HO + Az.$$

J'ai trouvé par expérience . . . . +166000 cal

4° $Az + O^5 + HO + nAq = AzO^6H + nAq$ . . +27700

5° Union de l'acide azotique étendu avec la potasse dissoute . . . . +14800

Somme de la chaleur dégagée . . . . +205000

Cette quantité répond à la nitrification du cyanure de potassium, avec formation de nitre dissous; elle est presque double de la chaleur dégagée dans la nitrification de l'ammoniaque aux dépens du carbonate de potasse dissous : un tel excès est dû en grande partie à l'oxydation du carbone; il se retrouve probablement dans l'oxydation des autres matières organiques azotées.

L'acide cyanhydrique gazeux [1] dégagerait 214500 calories, en fournissant un équivalent d'azotate de potasse; le cyanhydrate d'ammoniaque dissous [2] dégagerait 317000 calories pour deux équivalents de nitre formé, soit 158 000 par équivalent d'azote.

Tous ces nombres l'emportent sur celui qui répond à l'oxydation de l'ammoniaque seule (110500); on est donc fondé à admettre que la nitrification doit être facilitée par l'oxydation simultanée du carbone contenu dans le principe organique.

---

(1) J'ai trouvé la chaleur de vaporisation de cet acide égale à 5700 calories.

(2) J'ai trouvé que l'union de l'acide cyanhydrique dissous avec l'ammoniaque dissoute dégage 1 600 calories.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE;

Par M. BERTHELOT.

§ I.

L'azote forme avec l'oxygène cinq composés, dans lesquels 1 équivalent d'azote est uni avec 1, 2, 3, 4, 5 équivalents d'oxygène. Mais la condensation de l'azote n'est pas la même dans ces cinq composés, comparés sous la forme gazeuse : deux d'entre eux, le bioxyde et l'acide hypoazotique, renferment seulement la moitié de leur volume d'azote; tandis que les trois autres renferment un volume d'azote égal au leur.

Rapportées au même volume gazeux, les formules de ces cinq composés forment donc les deux séries que voici :

Série monoazotée.		Série diazotée	
Bioxyde d'azote....	AzO^2	Protoxyde d'azote .	Az^2O^2
Acide hypoazotique.	AzO^4	Acide azoteux.....	Az^2O^6
		Acide azotique....	Az^2O^{10}

Ces différences se traduisent, comme on va le voir, dans les conditions thermochimiques qui président à la formation des composés dont il sagit. Exposons d'abord les nombres correspondants à chacun d'eux; puis nous les comparerons les uns avec les autres.

§ II.

1. *Protoxyde d'azote :* $Az + O = AzO = 22^{gr}$.

Cette combinaison *absorbe*, d'après Favre et Silbermann, 8700 calories (8500). Aussi n'a-t-elle pas lieu directement.

J'ai discuté ailleurs les conditions spéciales qui prési-

dent à la formation indirecte du protoxyde d'azote (*Ann. de Ch.*, 4e série, t. XVIII, p. 68).

2. *Bioxyde d'azote :* $Az + O^2 = AzO^2 = 30^{gr}$.

Cette combinaison dégage environ 7000 calories (p. 75). Il n'est guère douteux qu'elle ne s'opère sous l'influence de l'étincelle électrique, laquelle détermine, comme on sait, l'union de l'azote avec l'oxygène; mais, la réaction ayant lieu en présence d'un excès d'oxygène, le bioxyde d'azote se change à mesure en acide hypoazotique, qui apparaît seul dans le cours de l'expérience.

La métamorphose directe du protoxyde d'azote en bioxyde

$AzO + O = AzO^2$ dégagerait 15500 calories.

Mais cette réaction n'a pas été observée jusqu'ici.

Cependant le protoxyde d'azote est décomposé par la chaleur avec formation d'oxygène et d'azote, produits principaux qui sont accompagnés par une petite quantité d'acide hypoazotique. Or on peut attribuer la formation du dernier corps à une réaction secondaire, exercée par l'oxygène libre sur le bioxyde d'azote formé tout d'abord. Le protoxyde d'azote se décomposerait donc en partie par l'échauffement en bioxyde d'azote et azote :

$$Az^2O^2 = AzO^2 + Az.$$

Cette réaction *dégage* 24 000 calories.

Les mêmes réactions se produisent plus nettement sur le protoxyde naissant, c'est-à-dire dans la décomposition brusque de l'azotate d'ammoniaque (*voir* p. 81 du présent Mémoire).

3. *Acide azoteux :* $Az + O^3 = AzO^3 = 38^{gr}$.

L'acide azoteux peut être envisagé sous cinq formes distinctes, savoir :

1° Acide anhydre et gazeux, AzO^3 ou plutôt Az^2O^6;

2° Acide anhydre et liquide;

3° Acide hydraté et gazeux : mais il est douteux que ce composé existe réellement sous une telle forme;

4° Acide hydraté et liquide, composé dont l'existence n'est guère moins douteuse que celle du corps précédent;

5° Acide hydraté, AzO^4H, dissous dans une grande quantité d'eau, composé dont la formule répond à celles des azotites.

Le dernier composé est le seul dont nous puissions établir la formation thermique d'après des expériences complètes. En effet M. Favre a trouvé que la formation de l'acide azoteux étendu, au moyen de l'oxygène et du bioxyde d'azote,

$$AzO^2 + O + HO + n\,Aq = AzO^4H + n\,Aq,$$

absorberait 6600 calories.

En ajoutant à ce nombre les 7000 calories dégagées dans la formation du bioxyde d'azote, on trouve que la réaction,

$$Az + O^3 + HO + n\,Aq = AzO^4H + n\,Aq,$$

ne dégage ni n'absorbe une quantité notable de chaleur, soit 0 calories en nombre rond.

La formation de l'acide azoteux dissous au moyen de tous ses éléments,

$$Az + O^4 + H + n\,Aq = AzO^4H + n\,Aq,$$

dégagera dès lors 34500 calories.

Venons à l'acide anhydre. Les conditions dans lesquelles on prépare ordinairement l'acide azoteux liquide, AzO^3, montrent que ce corps se sépare de l'eau avec une extrême facilité. Le mélange de ce liquide avec l'eau ne semble donc pas devoir dégager ou absorber plus de chaleur que ne le font les mélanges de deux liquides sans action chimique réciproque et notable, tels que l'eau et l'alcool, ou l'eau et l'acide acétique. Or ce sont là des quantités qui ne dépassent pas quelques centaines de calories et

qui peuvent être négligées, relativement à la grandeur de celles que nous discutons en ce moment. Il en est sans doute de l'acide azoteux comme de l'acide sulfureux, corps dont les propriétés physiques, la liquéfaction et le mélange avec l'eau offrent une grande analogie avec celles de l'acide azoteux. Or la liquéfaction de l'acide sulfureux dégage, pour $S^2O^4 = 64^{gr}$ (4 volumes), 7400 calories, d'après Favre; tandis que la dissolution du même gaz dans une grande quantité d'eau dégage 7700 calories (Favre et Silbermann). La dissolution de l'acide liquide dans l'eau ne dégage donc que fort peu de chaleur.

Nous sommes ainsi conduits à admettre que la séparation entre l'eau et l'acide azoteux liquide et anhydre ne met en jeu qu'une quantité de chaleur très-petite. Dès lors, la formation dudit acide anhydre par ses éléments,

$$Az + O^3 = AzO^3,$$

doit répondre à un dégagement de chaleur négligeable, au même titre que la formation de l'acide dissous.

Enfin la formation de l'acide azoteux gazeux absorbera la chaleur nécessaire pour vaporiser le liquide.

Cette quantité, pour 4 volumes ($22^{lit},3$) d'une vapeur quelconque formée au voisinage de la température ordinaire, ne s'éloigne pas beaucoup, en général, de 8000 calories (*Ann. de Ch.*, 4e série, t. VI, p. 310). Nous adopterons provisoirement ce chiffre, qui n'est pas d'ailleurs très-écarté des 7400 calories absorbées par l'acide sulfureux. Il répond à 4 vol. $= Az^2O^6$. D'où il suit que

$Az + O^3 = AzO^3$ (gaz) absorbe environ.. 4000 calories.

Cette formation, on le sait, n'a pas lieu directement, pas plus que la formation du protoxyde d'azote.

On a encore

$AzO + O^2 = AzO^3$ .... $+ 4500$

$AzO^2 + O = AzO^3$ .... $- 11000$

La première réaction n'a pas été observée; mais on admet l'existence de la seconde. Il est probable qu'elle coexiste avec quelque phénomème complémentaire, susceptible de dégager de la chaleur par lui-même.

4. *Acide hypoazotique :* $Az + O^4 = AzO^4 = 46^{gr}$.

Cette formation ne peut pas être évaluée avec une grande précision, d'après les données actuelles.

Nous savons seulement que l'union du bioxyde d'azote et de l'oxygène, avec formation de gaz hypoazotique, s'effectue subitement, en donnant lieu à un dégagement de chaleur très-marqué : mais l'élévation de température qui en résulte n'atteint pas cet ordre de grandeur qui correspond aux réactions explosives et à l'ignition des mélanges gazeux. Or on peut déduire de là une limite maximum pour la chaleur dégagée dans la combinaison du bioxyde d'azote avec l'oxygène. On sait, en effet, que l'ignition d'un mélange gazeux ne commence à être visible que si la température atteint 500 à 600 degrés. D'autre part la chaleur spécifique du gaz hypoazotique, $AzO^4 = 4$ vol. $= 46^{gr}$, doit être inférieure ou tout au plus égale à la somme de celle de ses éléments, soit 10,4. Il résulte de ces deux indications que la chaleur dégagée dans la réaction ne doit pas atteindre 5000 calories.

Posons N pour la chaleur dégagée dans cette combinaison :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4 \quad \text{dégage} \quad N;$$

on aura

$$N \begin{matrix} > 0 \\ < 5000 \end{matrix};$$

d'où il suit que la formation de l'acide hypoazotique gazeux depuis ses éléments

$$Az + O^4 = AzO^4$$

dégage 7000 + N; soit 10000, en adoptant pour N la valeur moyenne 3000.

Nous prendrons donc 10000 comme la chaleur de formation du gaz hypoazotique : chiffre approché que nous avons cru devoir fixer, parce qu'il joue un rôle important dans les comparaisons.

On aura encore

$$AzO^3 + O = AzO^4 \dots\dots\dots\dots\dots \quad +14\,000$$

réaction dont les auteurs admettent l'existence. D'autre part,

$$AzO + O^3 = AzO^4 \dots\dots\dots\dots\dots \quad +18\,500$$

Cette dernière réaction n'a pas lieu directement.

Cependant le protoxyde d'azote traversé par l'étincelle électrique, et mieux encore l'azotate d'ammoniaque soumis à un échauffement brusque, fournissent de l'acide hypoazotique

$$2\,Az^2O^2 = AzO^4 + 3\,Az;$$

réaction directe et qui dégage 45 000 calories.

5. *Acide azotique :* $Az + O^5 = AzO^5 = 54^{gr}$.

L'acide azotique peut figurer dans les réactions sous six formes principales, savoir :

1° Acide anhydre et gazeux, AzO^5 ou plutôt Az^2O^{10};

2° Acide anhydre liquide ou solide;

3° Acide monohydraté pur, gazeux, AzO^6H;

4° Le même acide, liquide;

5° Le même acide, uni à 3 équivalents d'eau, $AzO^6H + 3HO$, liquide employé dans beaucoup d'oxydations;

6° Le même acide dissous dans une grande quantité d'eau.

6° Commençons par le dernier composé. Sa formation au moyen du bioxyde d'azote et de l'oxygène,

$$AzO^2 + O^3 + HO + n\,Aq = AzO^6H + n\,Aq,$$

dégage, d'après M. Favre, 20700 calories, ou 20500 en nombre rond.

D'où il suit que la formation du même composé, à partir de l'azote,

$$Az + O^5 + HO + n\,Aq = AzO^6H + n\,Aq,$$

dégage 27500.

On a encore, à partir de l'acide azoteux et de l'acide hypoazotique gazeux,

$$AzO^3 + O^2 + HO + n\,Aq = AzO^6H + n\,Aq. \quad + 31500$$
$$AzO^4 + O + HO + n\,Aq = \quad \text{»} \quad + 17500 \text{ env.}$$

Enfin l'absorption de l'oxygène par l'acide azoteux étendu

$$(AzO^4H + n\,Aq) + O^2 = AzO^6H + n\,Aq. \quad + 27500$$

Tous ces chiffres répondent, comme on sait, à des réactions effectives et directes.

Le chiffre suivant

$$AzO + O^4 + HO + n\,Aq = AzO^6H + n\,Aq. \quad + 36000$$

n'exprime pas une réaction directe; mais il s'applique à des réactions inverses, telles que l'oxydation du zinc ou celle de l'étain par l'acide azotique.

La formation de l'acide azotique dilué, à partir de l'azote, de l'oxygène et des éléments de l'eau,

$$Az + O^6 + H + n\,Aq = AzO^6H + n\,Aq,$$

dégage 62000 calories.

5° Venons à l'acide ordinaire : $AzO^6H + 3HO$. La dissolution de cet acide dans un excès d'eau dégage

Hess...........................	3880
Thomsen........................	3790
Moyenne......	3835

J'ai trouvé moi-même par expérience 3740 calories. J'adopterai la valeur 4000, en nombre rond.

C'est la quantité de chaleur qui serait absorbée si l'on séparait cet acide de l'eau qui le tient dissous. On a donc :

$Az + O^5 + 4HO = AzO^6H, 3HO$	....	+ 23 500
$AzO + O^4 + 4HO =$ »	.....	+ 32 000
$AzO^2 + O^3 + 4HO =$ »	.....	+ 16 500
$AzO^3 + O^2 + 4HO =$ »	.....	+ 27 500
$AzO^4 + O + 4HO =$ »	.....	+ 13 500

chiffres qui figurent dans la plupart des oxydations effectuées par l'acide azotique ordinaire, telles qu'on les pratique au laboratoire.

4° Soit maintenant l'acide monohydraté liquide, AzO^5HO, ou plutôt AzO^6H. Pour séparer cet acide de l'eau, il faut absorber une quantité de chaleur égale à la chaleur de dissolution dudit acide, soit d'après :

Hess	7800
Thomsen.......................	7600
Moyenne......	7700

Donc la formation de l'acide azotique pur et liquide, au moyen de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène,

$$Az + O^6 + H = AzO^6H = 63^{gr}$$

dégage 54 500 calories en nombre rond.

On a encore, en supposant l'eau toute formée et liquide, les composés azotés étant gazeux,

$Az + O^5 + HO = AzO^6H$ (liquide)	....	+ 20 000
$AzO + O^4 + HO =$ »	....	+ 28 500
$AzO^2 + O^3 + HO =$ »	....	+ 13 000
$AzO^3 + O^2 + HO =$ »	....	+ 24 000
$AzO^4 + O + HO =$ »	....	+ 10 000;

chiffres qui figurent dans les oxydations effectuées par l'acide monohydraté.

3° La formation de l'acide monohydraté gazeux est fort intéressante, parce que l'état gazeux fournit un terme de comparaison plus sûr qu'aucun autre pour l'étude des combinaisons chimiques. Je l'évaluerai, en appliquant à l'acide azotique le chiffre connu pour la vaporisation de l'eau sous le même volume gazeux, soit 9500 calories. On aura donc :

$Az + O^6 + H$	$= AzO^6H$ (gaz) env.	...	+ 45 000
$Az + O^5 + HO$ (gaz)	= »	...	+ 16 000
$AzO + O^4 + HO$ (gaz)	= »	...	+ 24 500
$AzO^2 + O^3 + HO$	= »	...	+ 9 000
$AzO^3 + O^2 + HO$	= »	...	+ 20 000
$AzO^4 + O + HO$	= »	...	+ 6 000

chiffres qui figurent dans les oxydations effectuées par l'acide gazeux.

2° et 1° Il serait fort important de posséder des données semblables pour l'acide azotique anhydre. La chaleur dégagée dans la combinaison de cet acide avec l'eau n'a pas été mesurée. Mais on peut l'évaluer avec une certaine approximation. D'après les analogies tirées des trois acides anhydres dont on connaît aujourd'hui la chaleur d'hydratation (acides sulfurique, phosphorique, acétique), celle de l'acide azotique, c'est-à-dire la réaction

$$AzO^5 + HO = AzO^6H \text{ (liquide)},$$

dégagerait entre 6000 et 10 000 calories; admettons 8000, comme valeur approchée.

On aurait dès lors, pour la réaction

$$Az + O^5 = AzO^5 \text{ (solide)},$$

un dégagement de 12 000 calories environ. La formation de l'acide liquide dégagera un peu moins. Enfin la formation de l'acide gazeux

$$Az + O^5 = AzO^5$$

dégagera 8000 calories environ, en admettant que la vaporisation de $Az^2O^{10} = 4$ vol. absorbe 8000.

Le tableau suivant résume les valeurs les plus probables, auxquelles nous sommes arrivés pour la formation des divers composés oxygénés de l'azote, sous l'état gazeux :

Pour un même poids d'azote.

$Az + O = AzO$ .... — 8500
$Az + O^2 = AzO^2$ .... + 7000
$Az + O^5 = AzO^3$ .... — 4000
$Az + O^4 = AzO^4$ .... + 10000
$Az + O^5 = AzO^5$ .... + 8000

Pour un même volume gazeux du composé.

.... $Az^2 + O^2 = Az^2O^2$ ... — 17000
$Az + O^2 = AzO^2$ ... + 7000 ....
.... $Az^2 + O^6 = Az^2O^6$ ... — 8000
$Az + O^4 = AzO^4$ ... + 10000 ....
.... $Az^2 + O^{10} = Az^2O^{10}$ ... + 16000

Je ne dois pas dissimuler que ces chiffres réclament de nouvelles expériences avant d'être admis comme définitifs. Cependant, j'ai cru devoir les présenter, parce qu'ils possèdent une valeur approchée et que les réactions qu'ils expriment jouent un rôle très-important dans les études de philosophie chimique.

§ III.

1. Diverses conséquences intéressantes découlent de ce tableau. Elles se rattachent toutes à un fait fondamental, l'existence de deux séries de composés oxygénés de l'azote, dans lesquelles cet élément entre avec deux condensations inégales : la *série monoazotée* (bioxyde d'azote et acide hypoazotique), et la *série diazotée* (protoxyde d'azote, acide azoteux et acide azotique anhydres). Ces deux séries diffèrent entre elles aussi profondément que deux séries

de composés organiques, renfermant le carbone sous deux condensations inégales.

2. En effet, la *série monoazotée* est la seule dont les termes prennent naissance par la combinaison immédiate des éléments libres; que cette combinaison soit déterminée par l'étincelle électrique, ou bien par une combustion simultanée, telle que celle de l'hydrogène ou d'un composé carboné. Quoi qu'il en soit de ces mécanismes spéciaux, les composés monoazotés se forment directement, et cette aptitude à la combinaison directe se traduit, comme toujours, dans les phénomènes thermiques. En effet, les termes de la série monoazotée sont tous formés avec dégagement de chaleur, et ce dégagement croît avec la quantité d'oxygène combinée à un même poids d'azote.

3. La *série diazotée,* au contraire, ne prend naissance ni directement par l'union des éléments, ni par des transformations immédiates de la série monoazotée. C'est que les deux premiers composés diazotés (protoxyde d'azote et acide azoteux) sont formés avec absorption de chaleur à partir des éléments. Si le dernier terme, l'acide azotique anhydre, paraît formé avec dégagement de chaleur, cette circonstance est due aux dégagements produits, suivant la règle ordinaire, par les additions successives de l'oxygène avec le premier terme. Mais cela ne suffit pas pour rendre possible une formation directe de l'acide azotique anhydre, attendu que cette formation n'a pas lieu d'un seul coup, étant nécessairement précédée par celle de quelque autre composé oxygéné de l'azote.

4. Le passage d'un oxyde à l'oxyde supérieur, pris dans la même série, donne toujours lieu à un dégagement de chaleur, quelle que soit la série : ce qui est conforme à la relation normale qui préside aux combinaisons chimiques successives.

5. Mais cette relation ne subsiste pas, lorsqu'on se borne à envisager les degrés successifs de l'oxydation, sans tenir

compte de la série, c'est-à-dire des changements survenus dans la condensation de l'azote.

En effet, le passage d'un oxyde de l'azote, pris dans la série monoazotée, à l'oxyde supérieur, pris dans la série diazotée, le passage du bioxyde d'azote à l'acide azoteux, par exemple,

$$AzO^2 + O = AzO^3, \quad \text{ou plutôt} \quad 2\,AzO^2 + O^2 = Az^2O^6,$$

donne toujours lieu à une absorption de chaleur.

Cependant il se produit ici deux actions simultanées, la condensation de l'azote et la fixation de l'oxygène, actions telles que chacune d'elles envisagée séparément développe en général de la chaleur, comme le montre l'étude des séries organiques. Soit, par exemple, le changement de l'acétylène en phénol dans certaines oxydations [1]:

Condensation...	$3\,C^4H^2 = C^{12}H^6$......	+ 130 000 cal.
Oxydation.....	$C^{12}H^6 + O^2 = C^{12}H^6O^2$.	+ 40 000

Le contraire s'observe parmi les composés oxygénés de l'azote.

6. Par opposition, le passage d'un oxyde de l'azote, pris dans la série diazotée, à l'oxyde supérieur pris dans la série monoazotée, le passage du protoxyde d'azote au bioxyde, par exemple,

$$AzO + O = AzO^2, \quad \text{ou plutôt} \quad Az^2O^2 + O^2 = 2\,AzO^2,$$

donne toujours lieu à un grand dégagement de chaleur.

7. Ce passage n'a pourtant pas lieu directement, au moins daus tous les cas; ce qui s'explique à cause de la nécessité de changer de série. Il ne paraît pas plus aisé de passer directement du protoxyde au bioxyde, dans lequel l'azote est moitié moins condensé; que de changer directe-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 429.

ment l'acide acétique dans l'acide formique, dans lequel le carbone est moitié moins condensé :

$$Az^2O^2 + O^2 = 2\,AzO^2,$$
$$C^4H^4O^4 + O^4 = 2\,C^2H^2O^4.$$

Poursuivons cette étude comparée des oxydes de l'azote, afin de bien établir la liaison qui existe entre leurs propriétés thermiques et le mécanisme de leurs transformations.

8. La série monoazotée, qui prend naissance avec dégagement de chaleur, est celle qui résiste le mieux à l'influence d'une température élevée : ses termes sont, comme on dit, très-stables.

Au contraire, la série diazotée, dont les premiers termes sont formés avec absorption de chaleur, se détruit avec une extrême facilité sous l'influence d'une élévation de température. Les acides azoteux et azotique anhydres ne résistent guère à une température supérieure à 100 degrés, et le protoxyde d'azote se détruit au-dessous de la température rouge.

9. Ce qu'il y a de plus remarquable peut-être et ce qui donne une grande force aux rapprochements que je développe en ce moment, c'est que les termes diazotés ne se résolvent pas du premier coup en éléments. Mais ils se décomposent souvent avec mise à nu d'azote et formation de composés monoazotés, plus oxydés que leurs générateurs. Par exemple, le protoxyde d'azote, traversé brusquement par l'étincelle électrique, se décompose en azote et acide hypoazotique,

$$2\,Az^2O^2 = AzO^4 + 3\,Az.$$

L'acide azoteux offre de même une tendance marquée à se scinder en bioxyde d'azote et acide hypoazotique :

$$Az^2O^6 = AzO^2 + AzO^4.$$

Toutes ces décompositions sont fort analogues à celles

des combinaisons carbonées, lesquelles se détruisent par la chaleur, tantôt avec séparation de carbone et d'un composé plus hydrogéné :

$$\text{Éthylène} \dots \quad C^4H^4 = C^2H^4 + C^2;$$

tantôt avec partage du carbone entre deux composés simultanés :

$$\text{Acide oxalique} \dots \quad C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Le passage de la série diazotée à la série monoazotée, sous l'influence de l'échauffement, est donc conforme aux analogies.

10. Cependant le passage d'une série à l'autre a lieu encore par voie humide et dans des conditions qui méritent quelque attention.

On sait, en effet, que le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique, mêlés avec l'oxygène, donnent naissance à l'acide azotique, toutes les fois que l'on opère en présence de l'eau ou d'un oxyde métallique.

Ces transformations, loin d'être contradictoires aux notions qui précèdent, en fournissent de nouvelles confirmations. En effet, elles ont lieu sans changement dans la condensation de l'azote, et elles sont accompagnées par un dégagement de chaleur.

La condensation de l'azote est la même dans le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique, d'une part :

$$AzO^2, \qquad AzO^4;$$

dans l'acide azotique hydraté et les azotates d'autre part :

$$AzO^6H.$$

C'est ce qui résulte de la densité de vapeur de l'acide azotique hydraté et de celle des éthers azotiques, comme aussi des propriétés physiques et chimiques des azotates. Sous un même volume gazeux, l'acide azotique hydraté

et ses éthers renferment moitié moins d'azote que l'acide anhydre.

Les changements du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique en azotates rentrent donc dans l'ordre ordinaire des réactions directes. Ils y rentrent encore parce qu'ils dégagent de la chaleur :

$$AzO^2 + O^3 + HO + n Aq = AzO^6H + n Aq \ldots + 20500,$$
$$AzO^4 + O + HO + n Aq = AzO^6H + n Aq \ldots + 17500 \text{ env.}$$

Les azotates et les azotites forment le lien naturel entre les séries monoazotée et diazotée, parce que ce sont des composés monoazotés ; tandis que les anhydrides correspondants sont diazotés. Mais ces derniers dégagent de la chaleur en se changeant en hydrates monoazotés.

On voit, par ces développements, comment les propriétés thermiques des composés oxygénés de l'azote sont liées étroitement avec les modes singuliers qui président à leur activité chimique et le mécanisme exceptionnel de leurs métamorphoses.

CHALEUR DE FORMATION DES COMPOSÉS QUI DÉRIVENT DE L'ACIDE AZOTIQUE ASSOCIÉ AVEC DES PRINCIPES ORGANIQUES ;

Par M. BERTHELOT.

§ I.

Un grand nombre de composés artificiels résultent de l'association des principes organiques avec l'acide azotique. Ces composés sont pour la plupart explosifs et jouent un rôle important, soit dans la guerre, soit dans l'industrie des mines. Pour évaluer leur force explosive, il faut connaître la chaleur dégagée dans leur décomposition iso-

lée, et dans leur combustion opérée par l'oxygène libre, l'azotate de potasse, le chlorate de potasse, divers oxydes métalliques, etc. Je vais essayer de calculer ces quantités de chaleur pour quelques-uns des composés les plus intéressants, tels que l'éther azotique, la nitroglycérine, la poudre-coton, l'acide picrique et le picrate de potasse. Les résultats exposés représentent les types de ce genre de calculs. Si l'état d'imperfection de nos connaissances n'a pas permis de les fixer tous avec une précision absolue, cependant je pense qu'ils sont suffisamment approximatifs pour conduire à comparer les effets des diverses matières détonantes.

Dans une première publication faite pendant le siége de Paris, une comparaison immédiate entre ces divers composés ayant été réclamée, j'avais évalué leur chaleur de formation d'après les analogies les plus vraisemblables. J'ai repris depuis la question, à l'aide de mesures calorimétriques, dont je présente aujourd'hui les résultats numériques. J'exposerai dans un autre Mémoire le détail des expériences.

§ II. — Formation de l'éther azotique.

1. Évaluons la chaleur dégagée dans la réunion des éléments de l'éther azotique. A cet effet nous ajouterons la chaleur dégagée dans la formation de l'alcool, avec la chaleur dégagée dans la formation de l'acide azotique, et enfin nous y joindrons la chaleur dégagée dans l'action réciproque de ces deux corps, laquelle fournit l'éther azotique. La somme de ces trois quantités représente évidemment la chaleur dégagée par la réunion des éléments de l'éther azotique.

En la retranchant de la chaleur dégagée par la combustion pure et simple desdits éléments, au moyen de l'oxygène libre, on trouve la chaleur de combustion de l'éther azotique.

2. La chaleur de formation de l'alcool par ses éléments s'obtient en retranchant la chaleur de combustion de l'alcool, soit 321 000^cal (¹), de celle du carbone et de l'hydrogène qu'il renferme, soit 395 000. La différence est égale à .... 74000^cal

Ce chiffre représente la réaction suivante :

$$C^4 + H^6 + O^2 = C^4H^6O^2.$$

3. La chaleur de formation de l'acide azotique par ses éléments,

$$Az + O^6 + H = AzO^6H \text{ (liquide)}$$

a été évaluée (p. 104) à 54500

4. La réaction de l'acide azotique sur l'alcool, opérée dans des conditions convenables, donne naissance à l'éther azotique :

$$C^4H^6O^2 + AzO^6H = C^4H^4(AzO^6H) + H^2O^2.$$

J'ai réussi à effectuer cette réaction dans un calorimètre et à mesurer la quantité de chaleur dégagée. J'ai trouvé +5800 calories, ou 6000 en nombre rond, les corps étant supposés purs et à la température ordinaire. La somme des trois quantités

Formation de l'alcool............	74000
Formation de l'acide azotique.....	54500
Leur réaction....................	6000
Soit.....	134500^cal

représente la chaleur dégagée dans la formation suivante :

$$C^4H^4(AzO^6H) + H^2O^2.$$

Or $H^2 + O^2 = H^2O^2$ répond à 69000. Donc la formation de l'éther azotique depuis les éléments,

$$C^4 + H^5 + Az + O^6 = C^4H^4(AzO^6H) = 91^{gr},$$

dégage 65500 calories.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 343.

Elle développe 8500 de moins que celle de l'alcool lui-même, diminution qui répond à la différence entre la formation de H^2O^2 et les formations réunies de AzO^6H et de l'éther azotique.

5. L'éther azotique fait explosion sous l'influence d'une température voisine de 200 degrés; mais les produits de sa déflagration sont trop peu connus pour nous arrêter. Nous nous bornerons à calculer la chaleur dégagée lorsqu'on le brûle par un excès d'oxygène,

$$C^4H^4(AzO^6H) + 7O = 2C^2O^4 + 5HO + Az.$$

$2(C^2 + O^4) = 2C^2O^4$	dégage 94000×2..........	188000
$5(H + O) = 5HO$	dégage 34500×5..........	172500
Soit pour la combustion des éléments libres.......		360500
La formation de l'éther azotique répond à........		65500
Sa combustion par l'oxygène libre produira donc...		295000^{cal}

l'eau étant supposée liquide.

En supposant l'eau gazeuse, état qu'elle doit affecter au moment de la combustion, on aura 25000^{cal} de moins, soit 270000.

§ III. — Formation de la nitroglycérine.

1. Nous allons évaluer cette formation, en formant d'abord la glycérine depuis les éléments, puis l'acide azotique, et en les faisant réagir.

2. Formation de la glycérine :

$$C^6 + H^8 + O^6 = C^6H^8O^6 = 92^{gr}.$$

La quantité de chaleur correspondante pourrait être calculée, si l'on savait la chaleur de combustion de la glycérine. Cette quantité n'a pas été mesurée jusqu'ici; mais j'ai montré (*Ann. de Ch.*, 4e série, t. VI, p. 424) que la valeur doit en être voisine de 400000 calories. Je conserve-

rai ce nombre, provisoirement et à défaut d'une détermination expérimentale.

La somme des chaleurs de combustion du carbone et de l'hydrogène contenus dans la glycérine étant 558 000, le chiffre 158 000 représentera la formation de la glycérine depuis ses éléments.

3. Soit maintenant la formation de l'acide azotique par ses éléments

$$Az + O^6 + H = AzO^6H,$$

elle dégage 54500 calories. Pour les 3 équivalents nécessaires à la formation de la nitroglycérine, on aura

$$54500 \times 3 = 163500.$$

4. Soit enfin la réaction de l'acide azotiqne sur la glycérine,

$$C^6H^8O^6 + 3\,AzO^6H = C^6H^2(AzO^6H)^3 + 3\,H^2O^2.$$

Cette réaction a lieu directement. J'ai mesuré la quantité de chaleur qu'elle dégage, en opérant avec un mélange d'acide nitrique et sulfurique. En admettant, avec M. Champion (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 43), que les $\frac{4}{5}$ de la glycérine seulement se sont changés en nitroglycérine, sans réaction secondaire, j'ai trouvé que la production de ce dernier corps dégagerait, pour 1 équivalent, 13 000 calories. J'admettrai ce chiffre.

Depuis les éléments, on aura

Formation de la glycérine.....	158 000^{cal}
» de l'acide azotique...	163 500
Leur réaction.................	13 000
Soit...............	334 500

pour la formation suivante :

$$6C + 11H + 3Az + 24O = C^6H^2(AzO^6H)^3 + 3\,H^2O^2.$$

En retranchant 207 000 pour $3H^2O^2$, on obtient

127500 calories pour la formation de la nitroglycérine par ses éléments

$$6C + 5H + 3Az + 18O = C^6H^2(AzO^6H)^3.$$

5. Il est facile d'en déduire la chaleur dégagée pendant la décomposition explosive de la nitroglycérine, en admettant que cette décomposition s'opère brusquement et avec combustion totale; comme la chose paraît arriver lorsque la nitroglycérine développe les effets les plus énergiques. Or cette substance renferme assez d'oxygène pour changer tout son carbone et tout son hydrogène en eau et en acide carbonique : il reste même un excès d'oxygène, lequel donne naissance à un peu de bioxyde d'azote. En négligeant cette dernière formation, on a

$$C^6H^2(AzO^6H)^3 = 6CO^2 + 5HO + 3Az + O = 227^{gr}.$$

Or, à partir des mêmes éléments libres,

$$6C + 5H + 3Az + 18O = 6CO^2 + 5HO + 3Az + O,$$

$6(C + O^2) = 6CO^2$	dégage	47000×6	282000
$5(H + O) = 5HO$	»	34500×5	172500
		La somme...........	454500
diminuée de la chaleur de formation de la nitroglycérine			127500
fournit la chaleur de décomposition.........			327000

Mais l'eau est supposée liquide dans ce calcul; tandis qu'à la température de l'explosion elle est certainement gazeuse, ce qui absorbe, pour 5HO, 25000 calories. On a donc, en définitive, pour la décomposition explosive, 302000 calories :

$$C^6H^2(AzO^6H)^3 = 6CO^2 + 5HO + 3Az + O.$$

Cette valeur, bien qu'approximative, suffit pour la plupart des comparaisons. Elle représente aussi la chaleur de combustion de la nitroglycérine, puisque cette substance

brûle complétement sans le concours d'aucune portion d'oxygène étrangère à ses éléments.

§ IV. — Formation de la poudre-coton ou pyroxyle.

1. Évaluons cette formation depuis les éléments, en admettant la formule

$$C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5.$$

2. Formation du coton :

$$C^{24} + H^{20} + O^{20} = C^{24}H^{20}O^{20}.$$

On pourrait la calculer d'après la chaleur de combustion du coton, si cette quantité était connue. A défaut d'expérience directe, on admettra comme valeur approchée le même chiffre que pour le glucose, rapporté au même poids de carbone. Or, j'ai établi (*Ann. de Ch.*, 4e série, t. VI, p. 398) que la chaleur de combustion d'un équivalent de glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, est égale à 713000 calories environ. Celle d'un équivalent de coton, $C^{24}H^{20}O^{20}$, sera donc 1426000.

La combustion de 24C dégage........	1128000
Celle de 20H »	690000
Somme..............................	1818000
Retranchant.........................	1426000
On trouve...........................	392000

pour la réaction : $24C + 20H + 20O = C^{24}H^{20}O^{20}$.

3. $5(Az+O^6+H) = 5AzO^6H$ dégage $54500 \times 5 = 272500$.

4. J'ai réalisé la formation du pyroxyle, dans un calorimètre, au moyen de l'acide nitrosulfurique et du coton sec. J'ai pesé la poudre-coton formée. Elle répondait à $4\frac{1}{2}$ équivalents d'acide azotique fixé, la chaleur dégagée étant 49500 calories, soit 11000 par équivalent d'acide. En admettant que la poudre-coton normale dérive de

5 équivalents d'acide, fixés sous l'influence d'une réaction plus prolongée,

$$C^{24}H^{20}O^{20} + 5AzO^6H = C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5 + 5H^2O^2$$

cette formation dégagera environ

$$11000 \times 5 = 55000.$$

On a donc, depuis les éléments :

Formation du coton..........	392000cal
Formation de l'acide azotique...	272500
Leur réaction................	55000
La somme..................	719500

représente la formation suivante :

$$24C + 25H + 5Az + 50O = C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5 + 5H^2O^2;$$

en retranchant 345000 pour $5H^2O^2$, on aura 374500 calories pour la formation du coton-poudre depuis ses éléments (549 grammes) :

$$24C + 15H + 5Az + 40O = C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5.$$

5. La déflagration de la poudre-coton donne des résultats variables avec les conditions de l'explosion : température, pression, travail mécanique, etc. Pour calculer la chaleur dégagée, il faudrait connaître ces produits avec exactitude et dans chaque cas particulier. Je me bornerai à donner le type du calcul pour l'équation suivante, équation provisoire à laquelle je suis arrivé en discutant les analyses des divers auteurs qui ont étudié cette décomposition :

$$\begin{aligned} &2C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5 \\ &\quad = 7C^2O^4 + 12C^2O^2 + 2C^2H^4 \\ &\qquad + 3C^2HAz + H + 9H^2O^2 + 5AzO^2 + 2Az. \end{aligned}$$

Cherchons la chaleur dégagée dans la formation du se-

cond membre de l'équation depuis les éléments

$7(C^2+O^4)$	$=7C^2O^4$	dégage	7×94000	$+658000$
$12(C^2+O^2)$	$=12C^2O^2$	»	12×25000	$+300000$
$2(C^2+H^4)$	$=2C^2H^4$	»	2×22000	$+44000$
$3(C^2+H+Az)$	$=3C^2HAz$	»	$3(-37600)$	-113000
H	$=H$			0
$9(H^2+O^2)$	$=9H^2O^2$	»	9×69000	$+621000$
$5(Az+O^2)$	$=5AzO^2$	»	5×7000	$+35000$
$2Az$	$=2Az$			0
				1545000

Retranchant la chaleur de formation de 2 équivalents de coton-poudre 749000

on trouve. 796000

pour la chaleur dégagée dans la réaction. Mais l'eau et l'acide cyanhydrique sont supposés liquides dans ce calcul, tandis qu'ils prennent assurément l'état gazeux pendant l'explosion. Soit donc

la vaporisation de	$9H^2O^2$	$9500\times 9=85500$
celle de	$3C^2HAz$	$5700\times 3=17000$
La somme		102500

doit être déduite. Il reste 693500 calories pour la transformation explosive de 2 équivalents de poudre-coton = 1098 grammes, ou bien 347000 pour 1 équivalent = 549 grammes, en admettant l'équation ci-dessus. Si l'on admettait toute autre décomposition, le calcul pourrait être établi de la même façon.

6. Cherchons encore la chaleur dégagée dans la combustion complète de la poudre-coton, à l'aide d'un excès d'oxygène :

$$C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5+23O=24CO^2+15HO+5Az.$$

On a, d'une part, pour la combustion des éléments libres :

$24(C + O^2) = 24CO^2$..............	1 128 000
$15(H + O) = 15HO$..............	517 500
La somme......................	1 645 500
diminuée de la chaleur de formation de la poudre-coton depuis les éléments......	374 500
fournit la chaleur de combustion......	1 271 000

L'eau est supposée liquide dans ce calcul. En admettant qu'elle affecte l'état gazeux au moment de la combustion, il faudra retrancher 75 000 calories, ce qui donne, en définitive, pour la chaleur de combustion, 1 196 000 calories.

§ V. — Formation de l'acide picrique.

1. Soit la formation de l'acide picrique ou phénol trinitré, depuis les éléments : $C^{12}H^3(AzO^4)^2O^2$.

2. La chaleur de combustion du phénol, $C^{12}H^6O^2$, est 737 000 calories (Favre et Silb.).

Or, celle de	$12C =$	564 000
celle de	$6H =$	207 000
Retranchant de la somme		771 000
le nombre		737 000
la différence..................		34 000

représente la chaleur dégagée dans la formation du phénol depuis les éléments :

$$12C + 6H + 2O = C^{12}H^6O^2.$$

3. La formation de l'acide azotique

$3(Az + O^6 + H) = 3AzO^6H$ dégage $54\,500 \times 3 = 163\,500$.

4. La réaction de cet acide sur le phénol, avec production d'acide picrique,

$$C^{12}H^6O^2 + 3AzO^6H = C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 + 3H^2O^2,$$

est difficile à évaluer en calories; car je ne connais aucun

système de réactions simples et sans produits accessoires qui permettent de changer le phénol en acide picrique. On sait, en effet, que la réaction directe de l'acide azotique pur sur le phénol, aussi bien que celle de l'acide nitrosulfurique, est excessivement violente et accompagnée de produits secondaires d'oxydation. J'ai pensé arriver à un meilleur résultat en traitant l'acide isonitrophénique, $C^{12}H^5(AzO^4)O^2$, par un grand excès d'acide nitrosulfurique. Mais l'action est encore très-vive. En admettant qu'elle forme uniquement de l'acide picrique, la chaleur dégagée a été trouvée, par expérience, égale à 118500 calories, ce qui ferait 59200 par équivalent d'acide azotique transformé, soit 178000 pour le changement du phénol en acide picrique; en supposant la chaleur dégagée proportionnelle au nombre d'équivalents de l'acide azotique transformé. Mais ces chiffres me paraissent trop forts, à cause des oxydations secondaires que je crains de n'avoir pas évitées. Je crois être plus rapproché de la vérité en admettant que la nitrification du phénol dégage, par équivalent d'acide azotique fixé, 36000 calories, chiffre que j'ai trouvé pour la formation de la nitrobenzine et de la binitrobenzine. On aurait dès lors pour la réaction

$$C^{12}H^6O^2 + 3\,AzO^6H = C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 + 3\,H^2O^2:$$

$$3 \times 36000 = 108000 \text{ calories.}$$

J'admettrai ce chiffre provisoirement. On aura donc, depuis les éléments :

Formation du phénol...........	34000
» de l'acide azotique....	163500
Leur réaction.................	108000
La somme..................	305500

représente la formation de $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 + 3\,H^2O^2$.

Retranchant 217000 pour $3\,H^2O^2$, on trouve 88500 calories pour la formation de l'acide picrique depuis les

éléments

$$12C + 3H + 3Az + 14O = C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 = 229^{gr}$$

Ce nombre ne surpasse pas beaucoup la chaleur de formation du phénol (34000), relation qui montre que les éléments assemblés dans l'acide picrique ont conservé presque toute leur énergie, de façon à développer par leur action réciproque, au sein dudit composé, un dégagement de chaleur presque aussi grand que s'ils étaient libres. Cette circonstance peut déjà rendre compte de la violence avec laquelle détone l'acide picrique sous l'influence de la chaleur.

5. Soient maintenant les décompositions explosives de l'acide picrique. Les produits varient avec les conditions de l'explosion : température initiale, détente et effets mécaniques, etc., de même que pour la poudre-coton et, en général, pour les matières qui ne renferment pas tout l'oxygène nécessaire à une combustion complète. Ces produits, d'ailleurs, ne sont pas bien connus. Afin de simplifier et d'obtenir des termes de comparaison, j'admettrai l'équation suivante, à titre provisoire :

$$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 = CO^2 + 9CO + 2C + 3HO + 3Az.$$

La formation des composés écrits dans le second membre, depuis les éléments :

CO^2 dégage	47000
$9CO$ »	112500
$3HO$ »	103500
	263000
Retranchant la formation de l'acide picrique	88500
On trouve	174500
Retranchant encore la vaporisation de $3HO$	15000
Chaleur de décomposition de l'acide picrique	159500

En admettant 178000 pour la nitrification du phénol,

la chaleur de décomposition de l'acide phénique tomberait à 70000.

Comparons entre eux l'acide picrique et la nitroglycérine. L'équivalent de l'acide picrique......... 229
diffère à peine de celui de la nitroglycérine.... 227;
tandis que la quantité de chaleur produite par
l'explosion de l'acide picrique............... 159500
n'est guère que la moitié de celle qui répond à la
nitroglycérine.............................. 302000
En revanche l'acide picrique fournit 564000 calories au lieu de 302000, presque le double de chaleur, par sa combustion totale.

7. Brûlons en effet l'acide picrique dans un excès d'oxygène,

$$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 + 13O = 12CO^2 + 3HO + 3Az:$$

la combustion des éléments libres développe

$$564000 + 103500 = 667500;$$

retranchant la chaleur de formation de l'acide picrique (88500), on trouve 579000, dont il convient de retrancher encore la chaleur nécessaire pour vaporiser au moment de la combustion, 3HO, soit 15000 calories, ce qui fait 564000 calories. La décomposition du corps isolé produisant seulement 159500, on voit combien il est avantageux de mélanger l'acide picrique avec un corps oxydant, tel que l'azotate et surtout le chlorate de potasse.

§ VI. — Formation du picrate de potasse.

1. Il est facile de passer de l'acide picrique au picrate de potasse. En effet :

(1) La formation de l'acide picrique, depuis les éléments .... 88500^{cal}

(2) Celle de la potasse étendue $KHO^2 + n\,Aq$ 78000

(3) J'ai trouvé par expérience, pour la réac-

tion de l'acide dissous sur la base étendue, la valeur 14000
C'est le même chiffre que pour les acides organiques d'énergie équivalente. La dissolution de l'acide solide dans une grande quantité d'eau absorbe . . . . —7000

Par contre la séparation du picrate de potasse solide, dans la dissolution, dégage, d'après mes expériences, environ 10000

La somme 17000

représente donc la formation du picrate de potasse solide, à partir de l'acide solide et de la base dissoute.

Ces valeurs expliquent la possibilité de former à volonté du picrate de potasse solide et de l'acide azotique étendu, en mélangeant l'azotate de potasse dissous et l'acide picrique dissous; ou bien de l'acide picrique solide et de l'azotate de potasse dissous, en faisant réagir l'acide azotique concentré sur le picrate de potasse solide; les deux réactions contraires ayant lieu toutes deux avec dégagement de chaleur, et la seconde cessant d'avoir lieu dès que l'acide azotique devient moins concentré. Or la formation de l'azotate de potasse dissous, avec la potasse étendue et l'acide azotique, dégage de 14800 à 22500 calories, suivant la concentration de l'acide. Le premier chiffre est moindre que 17000, tandis que le second l'emporte : les deux réactions inverses seront donc possibles, suivant la concentration.

En définitive on a :

Formation de l'acide picrique solide depuis les éléments	88500
Formation de la potasse dissoute, à partir du potassium et de l'oxygène	78000
Leur réaction avec formation de picrate solide	17000
La somme	183500

représente la formation suivante, dans laquelle l'eau em-

ployée dans le cours des expériences comme intermédiaire disparaît à la fin :

$$C^{12} + H^3 + Az^3 + K + O^{15} = C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2 + HO.$$

On déduit de là, pour la formation du picrate de potasse avec les éléments

$$12C + 2H + K + 3Az + 14O = C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2,$$

le chiffre 183500 — 34500 = 149000, correspondant à 267 grammes.

7. Calculons la décomposition du picrate de potasse, d'après l'équation admise (p. 122) plus haut

$$C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2 = CO^3K + 9CO + 2C + 2HO + 3Az.$$

Par les éléments, la formation de CO^3K dégage..		134500
» »	$9CO$ » ..	112500
» »	$2HO$ » ..	69000
		316000
Retranchant la chaleur de formation du picrate..		149000
On obtient........		167000
La vaporisation de 2 HO absorbe............		9500
On trouve ainsi..........		157500

pour la chaleur dégagée dans la décomposition explosive de 267 grammes de picrate de potasse. Ce chiffre est à peu près identique à la chaleur de décomposition de 1 équivalent d'acide picrique pur (159500).

8. Soit la combustion du picrate de potasse par un excès d'oxygène

$$C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2 + 13O = 11CO^2 + CO^3K + 2HO + 3Az.$$

Or la formation de $11CO^2$, par les éléments, dégage.		517000
» CO^3K	»	134500
» $2HO$	»	69000
Somme...........		720500
Retranchant la formation du picrate..........		149000
On trouve..........		571500

ou bien, l'eau étant supposée gazeuze, 561 500; sensiblement le même chiffre que pour l'acide picrique.

Cette presque identité subsiste lorsque la combustion est effectuée par un oxydant quelconque, incapable de s'unir à l'eau ou à l'acide carbonique. Mais elle n'existe que pour des équivalents égaux : à poids égal, l'acide picrique a nécessairement l'avantage.

§ VII. — Tableaux numériques.

Voici quelques tableaux destinés à rapprocher les unes des autres les données relatives aux matières explosives que j'ai étudiées dans le présent Mémoire.

1. *Quantités de chaleur dégagées par la formation des composés depuis leurs éléments.*

Substance.	Équiv.	Quantité de chaleur pour 1 équiv.	Quantité de chaleur pour 1 gr.
Éther azotique, $C^4H^4(AzO^6H)$	91gr	65 500cal	720
Nitroglycérine, $C^6H^2(AzO^6H)^3$	227	127 500	566
Poudre-coton, $C^{24}H^{10}O^{10}(AzO^6H)^5$	549	374 500	682
Acide picrique, $C^{12}H^3(AzO^4)^2O^2$	229	88 500	386
Picrate de potasse, $C^{12}H^2K(AzO^4)^3O^2$	267	149 000	558
Acide azotique, AzO^6H	63	54 500	865
Azotate de potasse, AzO^6K	101	129 000	1277

2. *Quantités de chaleur dégagées par la décomposition des substances explosives* (¹).

Substance.	Équiv.	Quantité de chaleur pour 1 équiv.	Quantité de chaleur pour 1 gr.
Nitroglycérine	227gr	302 000cal	1330
Poudre-coton	549	347 000	631
Acide picrique	229	159 500	696
Picrate de potasse	267	157 500	589

(¹) L'eau supposée gazeuse.

3. *Quantités de chaleur dégagées par la combustion complète de la substance explosive, au moyen de l'oxygène libre* (¹).

Substance.	Équiv.	Nombre d'équivalents d'oxygène employés.	Quantité de chaleur pour 1 équiv.	1 gramme de la substance explosive.	1 gramme des produits de la combustion.
Éther azotique...	91gr	7 = 56gr	270 000	2967	1836
Nitroglycérine...	227	0 = 0	302 000	1330	1330
Poudre-coton....	549	23 = 184	1 196 000	2178	1633
Acide picrique...	229	13 = 104	564 000	2462	1684
Picrate de potasse.	267	13 = 104	561 500	2103	1513

Dans l'emploi des matières explosives, ce n'est pas l'oxygène libre que l'on met en œuvre d'ordinaire pour compléter la combustion, ce gaz occupant un trop grand volume et n'étant pas susceptible de former des mélanges homogènes avec les matières solides ou liquides. Aussi préfère-t-on employer des agents oxydants solides. Le calcul de la chaleur dégagée se fait alors en retranchant, de la chaleur développée par l'oxygène libre et par la matière explosive, la chaleur déjà produite pendant la formation préalable des agents oxydants au moyen de leurs éléments (oxydes de cuivre, de plomb, d'argent, etc.), et en ajoutant la chaleur dégagée dans la formation des nouveaux composés qui peuvent prendre naissance au moment de la combustion, tels que le chlorure de potassium aux dépens du chlorate de potasse, le carbonate de potasse aux dépens de l'azotate de potasse agissant sur un composé carboné, etc.

Soit A la chaleur développée dans la combustion de 1 équivalent de la matière explosive hydrocarbonée par l'oxygène libre; soit n le nombre d'équivalents d'oxygène libre employés dans ladite combustion totale; le tableau suivant indique les quantités de chaleur développées au

(¹) L'eau supposée gazeuse.

moyen des divers agents oxydants, substituées à l'oxygène libre.

4. *Combustion par divers agents oxydants.*

Agent oxydant.	Chaleur de combustion correspondante.
Oxyde de cuivre, n CuO........	A — 20000n.
Oxyde de plomb, n PbO........	A — 27000n.
Oxydes d'étain, n SnO......... » $\frac{n}{2}$ SnO^2........	A — 35000n.
Oxyde d'antimoine, $\frac{n}{4}$ SbO^4.....	A — 31000n.
Oxyde de mercure, n HgO......	A — 11800n.
Oxyde de bismuth, $\frac{n}{3}$ BiO^3......	A — 6600n.
Oxyde d'argent, n AgO........	A — 8200n.
Azotate de plomb, $\frac{n}{6}$ AzO^6Pb...	A — 11100n.
Azotate d'argent, $\frac{n}{6}$ AzO^6Ag....	A — 8000n.
Azotate de potasse ([1]), $\frac{n}{5}$ AzO^6K.	A — 8300n.
Azotite de potasse ([1]), $\frac{n}{3}$ AzO^4K..	A — 4700n.
Chlorate de potasse, $\frac{n}{6}$ ClO^6K....	A + 11000n.

Ces nombres donnent une idée des effets que l'on peut atteindre, en employant les agents d'oxydation les plus usités dans la fabrication des poudres et matières explosives. Le chlorate de potasse est le seul qui puisse développer plus de chaleur que l'oxygène libre, parce que sa transformation en oxygène et chlorure de potassium dégage de la chaleur. L'emploi des oxydes métalliques produirait moins de

([1]) En admettant que la potasse se change en carbonate.

chaleur encore, s'ils étaient combinés au préalable avec la substance organique, parce qu'il faudrait déduire la chaleur dégagée dans ladite combinaison.

Pour comparer les effets d'une manière plus complète, il est bon de les rapporter au même poids, 1 gramme, par exemple, du mélange constitué par la matière explosive et l'agent oxydant. C'est seulement ainsi que l'on pourra juger s'il convient d'employer la matière explosive seule, ou avec l'addition de telle substance déterminée.

Les résultats qui précèdent permettent de comparer les effets thermiques et mécaniques développés par les matières explosives les plus usitées : je reviendrai sur ce sujet avec plus de développement dans un prochain Mémoire.

SUR LA FORCE DES MÉLANGES GAZEUX DÉTONANTS;

Par M. BERTHELOT.

1. Pour compléter mes études sur les matières explosives, il m'a semblé utile de réunir quelques données sur les principaux mélanges gazeux détonants : leur discussion n'est pas sans intérêt, d'autant plus que la pression développée peut être calculée avec une certaine approximation (en négligeant la dissociation).

Nature du mélange explosif.	Quantité de chaleur dégagée par 1 kilog. (1).	Volume gazeux occupé par 1 kilogr. (2). Initial.	Final.	Pression développée au moment de la combustion faite à volume constant (3).
	cal	mc	mc	atm
$H^2 + O^2$	3280000	1,86	1,24	20
$C^2O^2 + O^2$	1570000	0,75	0,50	24½
$C^2H^4 + 4O^2$	2375000	0,84	0,84	33
$C^4H^4 + 6O^2$	2530000	0,72	0,72	41
$C^4H^2 + 5O^2$	2800000	0,74	0,63	44½
$C^4H^6 + 7O^2$	2300000	0,70	0,78	39
$C^8H^8 + 12O^2$	2450000	0,63	0,72	46
$C^8H^{10}O^2 + 12O^2$ (vapeur d'éther)	2400000	0,59	0,75	49
$C^{12}H^6 + 15O^2$ (vapeur de benzine)	2300000	0,60	0,63	45
$C^4Az^2 + 4O^2$	2300000	0,58	0,58	49½

(1) Cette quantité a été calculée d'après les chaleurs de combustion adoptées dans mon Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI. On suppose l'eau gazeuse.

(2) Ce volume se rapporte à la pression $0^m,760$ et à 0 degré. On suppose l'eau gazeuse, ce qui revient à n'appliquer les formules où ce volume figure qu'au-dessus de 100 degrés en général.

(3) Cette pression est calculée d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. On a admis en outre les valeurs suivantes pour les chaleurs spécifiques à volume constant :

$$H^2O^2 = 7,2 \text{ pour 18 grammes,}$$
$$C^2O^4 = 7,2 \text{ pour 44 grammes,}$$
$$Az^2 = 4,8 \text{ pour 28 grammes.}$$

On suppose que le mélange gazeux explosif a été fait sous la pression atmosphérique.

2. D'après ce tableau, le travail maximum qui puisse être effectué par 1 kilogramme des divers mélanges gazeux explosifs, lequel est proportionnel à la chaleur dégagée, varie seulement du simple au double, et il est à peu près le même pour les divers gaz hydrocarburés.

Ce travail surpasse celui de tous les composés explosifs solides ou liquides. Avec l'hydrogène et l'oxygène, par exemple, il est quintuple de celui de la poudre ordinaire (642 000), $2\frac{1}{2}$ fois aussi grand que celui de la nitroglycérine (1 330 000). Avec les gaz hydrocarburés, il est quadruple de la poudre et double de la nitroglycérine.

3. Les pressions varient seulement du simple au double, malgré la diversité de composition et de condensation des gaz énumérés.

4. Au surplus ces pressions sont purement théoriques et destinées à servir de termes de comparaison. En effet, dans la réalité, la dissociation les réduit à la moitié ou même au tiers des valeurs calculées. D'après les expériences de M. Bunsen (1), un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, brûlé à volume constant, développe seulement $10^{atm},3$ au lieu de $24\frac{1}{2}$. Le nombre réel répond à la combinaison d'un tiers du mélange seulement.

Un mélange d'hydrogène et d'oxygène, brûlé à volume constant, développe $9^{atm},6$, au lieu de 20 atmosphères. Le nombre réel répond encore à la combinaison d'un tiers du mélange.

Une remarque intéressante se présente à l'aspect de ces chiffres. En effet le rapport réel $\frac{10,3}{9,6}$ ne diffère guère du rapport théorique $\frac{24,5}{20}$: ce dernier peut donc servir dans les comparaisons.

5. En remplaçant l'oxygène pur par son mélange avec

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 446; 1868.

l'azote, c'est-à-dire par l'air atmosphérique, le travail maximum développé par un poids donné du corps combustible ne change pas ; mais les pressions théoriques tombent à moitié et même plus bas, à cause de la nécessité d'échauffer l'azote, ce qui abaisse la température.

6. Cet abaissement dans la température influe sur la dissociation. Par exemple, la moitié du mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène brûle, au lieu du tiers, dès que la température diminue au-dessous de 2560 degrés, d'après M. Bunsen. Au-dessous de 1146 degrés, la quantité brûlée augmente encore et ainsi de suite, jusqu'à devenir totale. Mais les phénomènes deviennent ici trop particuliers pour donner lieu à une comparaison générale entre les mélanges gazeux.

7. Au lieu de brûler le gaz combustible par l'oxygène pur, on serait porté à espérer quelque avantage du protoxyde d'azote, parce que le protoxyde d'azote fournit, par sa propre décomposition, un volume d'azote additionnel et une quantité de chaleur supplémentaire. Mais les calculs (que je crois superflu de donner ici) montrent que ces avantages sont à peu près compensés par la nécessité d'échauffer l'azote.

8. Les mélanges gazeux que nous étudions sont supposés faits sous la pression atmosphérique : les pressions théoriques qu'ils développent, étant comprises entre 20 et 49 atmosphères, demeurent fort éloignées des pressions développées par la plupart des matières explosibles solides ou liquides : résultat contraire aux opinions que beaucoup de personnes s'étaient faites à cet égard dans les derniers temps.

9. Pour s'en rapprocher, il faudrait comprimer à l'avance les mélanges gazeux explosifs. Mais les effets ne deviendraient comparables que par l'emploi de compressions énormes, capables par exemple de réduire au millième le volume initial du mélange, c'est-à-dire de l'amener

à une densité pareille à celle des solides et des liquides. Outre les difficultés pratiques d'une telle compression, elle aurait pour effet de liquéfier la plupart des gaz hydrocarbonés, sans liquéfier en même temps l'oxygène, ce qui détruirait l'homogénéité du mélange explosif et la possibilité de l'enflammer d'un seul coup.

10. C'est ici que l'emploi du protoxyde d'azote liquide pourrait offrir certains avantages. Associé avec les carbures liquéfiés, il donne lieu à des mélanges dont la force explosive théorique serait comparable à celle des composés les plus énergiques, tels que la nitroglycérine ou les mélanges du chlorate de potasse, soit avec la poudre-coton, soit avec le picrate de potasse. Mais il ne paraît pas facile de déterminer l'explosion instantanée de semblables mélanges, formés par des gaz liquéfiés.

Quoi qu'il en soit, voici quelques chiffres qui mettent en évidence l'énergie théorique des mélanges formés par le protoxyde d'azote liquide :

Matière explosive.	Quantité de chaleur dégagée par 1 kilogr.	Volume des gaz formés.	Produit de ces deux nombres.
Protoxyde d'azote mêlé avec du gaz oléfiant liquéfié, ou des carbures isomères, ou de l'éther ordinaire.......	cal. 1300000 envir.	mc 0,76	990000
Protoxyde d'azote et acétylène liquéfiés..................	1400000	0,72	1000000
Protoxyde d'azote et cyanogène liquéfiés.............	1400000	0,69	970000
Nitroglycérine..............	1330000	0,71	944000

SUR LES CHANGEMENTS DE PRESSION ET DE VOLUME PRODUITS PAR LA COMBINAISON CHIMIQUE;

Par M. BERTHELOT.

---

1. Voici une question singulière qui se présente dans l'étude des combinaisons gazeuses : la pression peut-elle diminuer par le fait d'une réaction et au moment où celle-ci s'accomplit à volume constant, sans perte de chaleur; de telle façon que les phénomènes explosifs soient dus à l'excès de la pression atmosphérique sur la pression intérieure du système, au lieu d'être dus à l'excès inverse de la pression intérieure? La discussion de cette question, quelque particulière qu'elle semble à première vue, conduit à des notions intéressantes pour la combinaison chimique en général.

2. La pression dépend de la température développée et de l'état de condensation des produits. Définissons ces quantités.

Soit t la *température* développée par la réaction réelle, celle-ci étant opérée à volume constant, et en admettant que toute la chaleur dégagée ait été employée à échauffer les produits.

Soit V la somme des volumes des corps gazeux qui font partie du système initial à zéro et $0^{m},760$.

A la température t, le système final renferme en général un certain nombre de corps gazeux.

Soit V_1 le volume que ces corps occuperaient, si on pouvait les amener sans changement d'état à zéro et $0^{m},760$.

Le rapport $\frac{V_1}{V} = \frac{1}{k}$ exprime la *condensation* produite par la réaction.

Dans le cas où certains corps compris dans le système initial à zéro, ou dans le système final à t^{0}, affectent l'état

solide ou liquide, on peut, en général, en négliger le volume par rapport à celui des gaz, toutes les fois que les pressions ne sont pas trop considérables.

Calculons maintenant la pression développée pendant la réaction, opérée à volume constant et à la température t; la température initiale étant zéro et la pression initiale H.

En admettant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, la pression deviendra

$$H \times \frac{1}{k}(1 + \alpha t).$$

Elle sera supérieure à la pression initiale si $1 + \alpha t > k$; elle sera moindre, si $1 + \alpha t < k$; enfin elle sera égale si $1 + \alpha t = k$.

Observons que $t = \frac{Q}{c}$, Q étant la quantité de chaleur dégagée dans la réaction et c la chaleur spécifique moyenne des produits entre zéro et t^0.

Développons cette solution.

3. La pression augmente : si la condensation est nulle, $k = 1$ (chlore et hydrogène); et surtout s'il y a dilatation, $k < 1$ (combustion de l'acétylène par l'oxygène); attendu que t est positif dans toute réaction directe et rapide entre des corps gazeux.

4. La pression diminue au contraire : si k est très-grand, c'est-à-dire dans le cas où un système renfermant des corps gazeux se transforme *entièrement* en produits qui affectent l'état solide ou liquide *à la température développée par la réaction*.

Ce cas est plus rare qu'il ne semblerait à première vue, attendu que fort peu de composés subsistent en totalité à la haute température qui serait développée par l'union intégrale de leurs composants gazeux. En général une portion de ceux-ci demeure donc libre au moment de la réaction; mais, dans l'état présent de nos connaissances, il n'est

pas possible d'évaluer la pression correspondante à des effets aussi compliqués.

Ce qu'il est essentiel de remarquer, c'est que le cas présent ne doit pas être confondu avec celui où les produits, formés dans l'état gazeux, à la température de la réaction, sont liquéfiés ou solidifiés sous l'influence d'un refroidissement consécutif (eau, chlorhydrate d'ammoniaque) : changement d'état qui produit également une diminution dans la pression définitive.

5. Au point de vue théorique, le cas le plus intéressant est celui où le système initial et le système final sont entièrement formés de corps gazeux, dont le volume (calculé à zéro et $0^m,760$) est plus condensé dans le système final que dans le système initial. En fait, cette condensation est toujours comprise entre d'étroites limites, telles que $k = 4$ (formation de l'acide arsénieux par les éléments), $k = 3$, 2, $1\frac{1}{2}$, ...

Dès lors la condition fondamentale

$$1 + \alpha\frac{Q}{c} < k, \quad \text{c'est-à-dire} \quad Q < 273(k-1)c,$$

qui détermine une diminution de pression, ne saurait être réalisée que dans des cas tout à fait exceptionnels et tels, que la chaleur dégagée par une réaction intégrale soit très-faible.

On peut s'en assurer en faisant le calcul au moyen des chaleurs spécifiques à volume constant, déduites à l'aide du coefficient ordinaire des chaleurs spécifiques à pression constante, que M. Regnault a déterminées pour beaucoup de corps.

On peut aussi faire le calcul d'une manière plus générale, en admettant avec Clausius : que les chaleurs spécifiques à volume constant ont une valeur identique pour les poids atomiques des divers corps simples ;

Que cette valeur est égale à 2,4 : nombre trouvé pour $H = 1$;

Enfin qu'elle ne change pas par le fait de la combinaison.

W étant la quantité de chaleur dégagée dans une réaction entre corps gazeux, rapportée aux poids atomiques, et n le nombre d'atomes qui concourent à la réaction, la pression ne diminuera que si l'on a

$$W < 655n(k - 1).$$

Il est facile de voir que cette condition n'est pas remplie dans les combinaisons les mieux connues. En faisant le calcul, soit à l'aide de cette formule, soit à l'aide de la précédente, je n'ai réussi à découvrir aucun exemple de diminution de pression parmi les nombreuses réactions que j'ai examinées en vue de la présente recherche.

Il suffit de faire le calcul pour la réaction supposée intégrale, la conclusion demeurant, en général, la même pour la réaction supposée partielle, c'est-à-dire dans le cas de la dissociation, comme il serait facile de le démontrer.

6. Sans m'étendre davantage sur cette discussion, je crois qu'on peut en déduire une nouvelle proposition générale, relative à la combinaison chimique. On sait que toute réaction directe, capable de s'effectuer dans un temps très-court entre des corps gazeux et avec formation de composés gazeux, donne lieu à un dégagement de chaleur : cela est vrai pour toute réaction due au seul jeu des forces chimiques, agissant sans le concours d'aucun travail développé par des forces extérieures [1].

La nouvelle proposition est la suivante :

La chaleur dégagée dans une semblable réaction, en la supposant appliquée exclusivement et sans aucune perte à échauffer les produits, est telle qu'il y a toujours accroisse-

---

[1] Cette proposition est comprise dans un énoncé plus général que j'ai donné, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII.

ment de pression, lorsqu'on opère à volume constant; ou, ce qui revient au même, accroissement de volume, lorsqu'on opère à pression constante.

Cette proposition ne résulte pas de quelque déduction *à priori*; mais elle est vérifiée par l'ensemble des faits connus jusqu'à ce jour.

7. On peut aller plus loin et se demander si le changement de volume, dans lequel les gaz conservent toute la chaleur dégagée par leurs actions mutuelles, est régi par quelque loi simple, analogue à celles qui ont été observées lorsque les combinaisons gazeuses sont ramenées à la même température. Cependant il ne paraît pas qu'il en soit ainsi.

Comparons, en effet, la formation des divers hydracides, au moyen de leurs éléments gazeux, laquelle ne donne lieu à aucun changement de volume, lorsque les gaz sont supposés réduits à zéro et $0^{m},760$:

la formation du gaz		chlorhydrique, HCl, dégage. .	23 900 cal.
»	»	bromhydrique, HBr, dégage. .	13 400 cal.
»	»	iodhydrique, HI, dégage.	800 cal.

Les chaleurs spécifiques de ces trois corps étant d'ailleurs les mêmes, ou à peu près, sous le même volume, il est clair que les quantités de chaleur ci-dessus ne sauraient produire des accroissements de volumes identiques, ou proportionnels à des nombres simples.

Toutefois les nombres 0, 1 et 2 n'étant pas fort éloignés de ceux qui expriment le rapport entre les valeurs ci-dessus, on pourrait conserver quelque doute. Mais ce doute ne résiste guère à l'exemple suivant.

Comparons en effet la chaleur de formation de l'eau gazeuse par les éléments gazeux

$$H^2 + O^2 = H^2O^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 59\,000;$$

celle de l'hydrogène sulfuré

$$H^2 + S^2 = H^2S^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4700 + x,$$

(x étant la chaleur de vaporisation du soufre, S^2, nombre qui ne doit guère dépasser 4000 à 5000 calories, d'après les analogies);
celle enfin de l'hydrogène sélénié

$$H^2 + Se^2 = H^2Se^2 \ldots\ldots\ldots \quad -5400 + y,$$

(y étant la chaleur de vaporisation du sélénium, Se^2). Ce sont encore là trois gaz de même condensation ; or la comparaison entre leurs chaleurs de formation conduit à la même conclusion que celle des hydracides qui dérivent du chlore, du brome et de l'iode.

Il ne paraît donc pas qu'il y ait lieu de rechercher l'existence de quelque relation pareille à celle de Gay-Lussac entre les volumes des gaz composants et celui du gaz composé, lorsque ce dernier conserve la totalité de la chaleur dégagée par la combinaison.

NOUVELLE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES INDICES DE RÉFRACTION DES LIQUIDES;

Par M. Marcel CROULLEBOIS.

Arago, dans un dernier Mémoire dicté peu de temps avant sa mort, a donné la description de quelques instruments fondés sur la doctrine des interférences et à l'aide desquels on peut comparer le pouvoir réfringent d'un liquide à la température et sous la pression ordinaires au pouvoir réfringent de ce même liquide après qu'on a fait varier la température ou la pression. Mais il n'a pas approprié sa méthode, douée d'une si grande sensibilité, à une détermination absolue des indices; il en a vu l'application pour le cas seulement où il s'agit de mesurer de légères différences de vitesse de la lumière dans des milieux qui la

réfractent presque également. Arago reconnaît d'ailleurs que le procédé interférentiel présente de grandes difficultés quand on veut déterminer *à priori* le pouvoir réfringent d'un liquide, parce qu'il faut employer une lame très-mince de la substance pour que les franges ne sortent pas tout à fait du champ commun des deux faisceaux et qu'il n'est pas commode alors de mesurer l'épaisseur de la lame avec l'exactitude nécessaire.

Je me propose dans ce Mémoire de donner la théorie et la description d'un instrument nouveau permettant de déterminer les indices absolus des liquides par la voie des interférences ; à la suite, je fournis les résultats que j'ai obtenus pour huit liquides, et je présente un exemple des calculs qu'il faut faire dans chaque expérience.

Cet instrument est fondé sur une modification apportée au compensateur de M. Billet, appareil bien connu des physiciens.

Je vais commencer par décrire le compensateur sous sa forme primitive, tel que je l'ai employé dans mes recherches sur les dispersions des gaz et des vapeurs. Il sera plus facile de comprendre la nature et l'importance de la modification que je lui ai fait subir, d'après les conseils de M. Billet lui-même. Pour le construire, on taille un long prisme de verre sous un angle extrêmement aigu ; à l'extrémité la plus mince, on en coupe un morceau d'un centimètre et demi de longueur environ et on l'applique en le retournant sur la partie principale. Ces deux prismes de même angle, par leur superposition, constituent une lame à faces parallèles dont l'épaisseur variera au fur et à mesure que le long prisme défilera devant le petit ; et ces variations se produiront avec continuité, si le long prisme est affecté d'un mouvement très-lent qu'il est toujours possible de lui communiquer au moyen d'une vis micrométrique. Pour partir d'une épaisseur nulle, il suffit de conjuguer avec le double prisme une lame parallèle du même verre, dont l'épaisseur

équivaut à celle du prisme pour un certain état de recouvrement. Alors, quand le prisme quittera cette position initiale, il déterminera, suivant le sens du mouvement, des accroissements ou des diminutions d'épaisseur proportionnelles à sa course. Dans le réfracteur interférentiel de M. Billet, on interpose le compensateur à l'endroit où les rayons rendus convergents par les demi-lentilles occupent très-peu de place, en ayant soin que les points ou les lignes lumineuses tombent, l'un sur le prisme, l'autre sur la lame voisine. Avant de faire usage de l'appareil, il est indispensable de vérifier que la même course du long prisme produit, dans toute l'étendue du verre mobile, le déplacement d'un même nombre de franges. Pour cela, on se procure une série de verres parallèles dont l'épaisseur est égale au tiers ou au quart de la différence des épaisseurs extrêmes de la lame variable. On applique un ou plusieurs de ces verres sur la lame à épaisseur fixe du compensateur, de manière à maintenir toujours le milieu du système des franges dans le champ de la vision, et l'on cherche le rapport du nombre des franges transportées à la longueur de la course. Si ce rapport est trouvé sensiblement constant, on a une garantie de la perfection très-approchée de la surface des prismes : l'appareil peut servir aux mesures. Du reste, on verra plus loin que les légers défauts des verres en contact ne portaient aucune atteinte à la précision des résultats, à cause des précautions spéciales que j'introduisais dans l'application de ma méthode.

J'arrive maintenant à la modification apportée au compensateur ; en voici le principe simple :

Quand le prisme joue dans l'air, il existe une relation entre l'accroissement ou la diminution ε d'épaisseur des prismes, la longueur d'onde λ de la lumière employée, le nombre k de franges transportées et l'indice de réfraction n des verres du compensateur. Cette relation est la suivante :

$$\varepsilon(n-1)=k\lambda. \tag{1}$$

Actuellement si l'on fait jouer le prisme dans un liquide quelconque d'indice n' rapporté à la même lumière et à la même température, on aura en général une variation différente ε' d'épaisseur pour le même nombre ou un nombre différent k' de franges transportées. La nouvelle relation analogue à la précédente sera

$$(2) \qquad \varepsilon'(n - n') = k'\lambda$$

si l'indice du liquide est plus petit que l'indice du verre, ou bien

$$\varepsilon'(n' - n) = k'\lambda$$

si le contraire a lieu, comme cela se présente avec le sulfure de carbone dont l'indice de réfraction est très-élevé.

Enfin, si par hasard les deux indices, celui du verre et celui du liquide, étaient rigoureusement égaux, aucun transport de franges ne pourrait être effectué : le phénomène resterait immobile sous l'action du prisme mobile. On peut penser que cette circonstance n'a lieu qu'exceptionnellement et qu'en général on devra s'attendre à un transport vers la droite ou vers la gauche de l'observateur, suivant la position relative des verres fixe et mobile, suivant le sens du déplacement du long prisme et le signe de la différence $n - n'$.

Des égalités (1) et (2), on déduit

$$\frac{n - 1}{\varepsilon' k} = \frac{n - n'}{\varepsilon k'} = \frac{n' - 1}{\varepsilon' k - \varepsilon k'}$$

et

$$n' - 1 = \frac{\varepsilon' k - \varepsilon k'}{\varepsilon' k}(n - 1).$$

Comme les épaisseurs ε et ε' sont proportionnelles aux glissements l et l' du prisme mobile, glissements que l'on mesure avec une grande approximation, cette dernière formule se transforme ainsi :

$$(3) \qquad n' - 1 = \frac{kl' - k'l}{kl'}(n - 1)$$

ou en la suivante :

$$n' - 1 = \frac{kl' + k'l}{kl'} (n - 1),$$

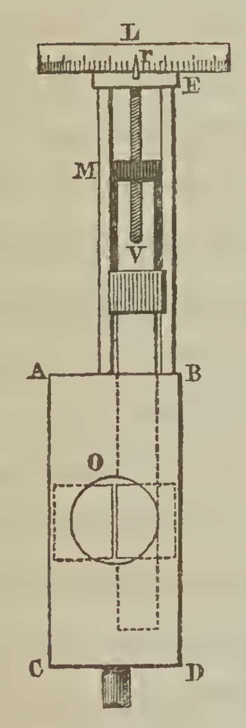
suivant le cas qui se présente.

D'après ce qui précède, on voit qu'il est possible de mesurer par la méthode interférentielle l'indice absolu d'un liquide, si l'on connaît préalablement l'indice des verres du compensateur et si l'on observe avec soin, d'une part, les nombres k et k' de franges transportées, d'autre part les glissements correspondants l et l' dans l'air et dans le liquide.

L'artifice de ma méthode consiste donc à substituer à la mesure difficile des épaisseurs très-petites ε et ε' la mesure commode des longueurs relativement grandes l et l' : ainsi disparaît la difficulté signalée par Arago.

Ce principe d'expérience posé, la modification apportée au compensateur se devine aisément, et la marche à suivre est toute tracée, sauf quelques détails d'opérations et quelques précautions particulières que la pratique m'a fait connaître.

J'ai donné à mon instrument la forme suivante :



C'est une caisse parallélépipédique ABCD ayant trois

centimètres de largeur, un centimètre et demi d'épaisseur et un décimètre de hauteur. Elle est ouverte à sa base supérieure, et les deux faces larges opposées sont percées d'ouvertures circulaires O, qui ont leurs centres au milieu des faces sur une même ligne horizontale et sont fermées par des glaces bien planes et bien pures. Dans l'intérieur de la caisse, parallèlement aux faces, à la hauteur des ouvertures transparentes, se trouvent fixés côte à côte la lame antagoniste et le double prisme. La portion mobile de ce dernier est mastiquée à sa partie supérieure dans une monture métallique taillée en biseau sur sa tranche et pouvant glisser à frottement doux dans une coulisse où tout ballottement est rendu impossible. Le prisme mobile reçoit un mouvement très-lent, ascendant ou descendant, qui lui est communiqué par une vis micrométrique V. Le pas de cette vis est fin, de $\frac{1}{2}$ millimètre, et la tête porte un large disque L divisé sur sa circonférence en 360 parties égales. Quand on fait tourner le disque entre les doigts, les divisions défilent devant un repère *r* à arête verticale tranchante. La tige de la vis s'engage dans un écrou fixe F qui porte le repère et dans un écrou mobile M ménagé sur la monture métallique du prisme. Le sens et l'étendue du mouvement imprimé à ce dernier sont marqués par une graduation tracée sur l'un des bords de la coulisse dans laquelle le prisme est entraîné. Un trait fin gravé sur la surface de l'écrou mobile indique le nombre entier de demi-millimètres dont le prisme a été soulevé ou abaissé; le repère du disque indique les fractions de millimètre. On peut donc estimer des exhaussements ou des descentes de $\frac{1}{720}$ de millimètre.

Tout l'appareil repose sur un support très-lourd qui assure une fixité suffisante pour que l'œil suive commodément le déplacement des franges sans en perdre une seule. Le support est armé de trois vis : la première est une vis de pression nécessaire pour maintenir la caisse à une hauteur convenable; la seconde détermine un mou-

vement de bascule à l'aide duquel on rend vertical et parallèle aux deux lignes lumineuses des foyers le plan de séparation des verres accolés du compensateur; enfin la troisième imprime un mouvement transversal qui amène le plan précédent entre les deux lignes et à égale distance de ces dernières. Ces trois vis ont leur utilité et sont indispensables pour faire que l'interposition du compensateur n'altère pas la beauté des franges engendrées par les demi-lentilles.

Quand on veut déterminer l'indice d'un liquide, on procède de la manière suivante, en deux opérations.

PREMIÈRE OPÉRATION.

La caisse est vide et le compensateur joue dans l'air.

Le compensateur étant convenablement installé, on transporte par le jeu de la vis micrométrique la partie la plus pure du système des franges du côté droit ou gauche du champ de la vision; puis on arrête le fil réticulaire de la loupe sur le milieu d'une frange noire et on note sur la tête de la vis la division qui se trouve en face du tranchant du repère. On lit également sur la graduation de la coulisse la division opposée au trait gravé sur l'écrou mobile : ce sont là les divisions qui servent de point de départ. Ensuite, tandis que l'œil est bien attentif derrière la loupe, on allonge la main pour faire tourner la vis dans son écrou en sens contraire du mouvement précédemment imprimé. On voit alors les franges passer devant le fil réticulaire, vers la droite ou vers la gauche, suivant le sens de la rotation. On compte toutes les coïncidences des franges obscures avec l'image du fil, on tâche d'attendre un chiffre élevé, 90 ou 100, ce qui est toujours possible dans une lumière simple, et quand le phénomène a perdu de sa netteté on s'arrête. Mais après l'expérience, on compte le nombre de tours et de fractions de tours accomplis par la vis; de là on déduit

immédiatement de quelle longueur l a glissé le prisme mobile pour provoquer le transport d'un nombre k de franges.

DEUXIÈME OPÉRATION.

La caisse contient un liquide.

Pour la seconde opération, on remplit la caisse du compensateur avec le liquide dont on veut connaître l'indice. Ce liquide se trouve à la température de l'air environnant que l'on maintient constante pendant les expériences. On procède exactement comme dans la première opération : on produit un déplacement l' du verre mobile, autant que possible peu différent de l, et l'on estime le nombre k' des franges transportées.

Connaissant les quantités l, l', k, k', on obtient comme on sait, à l'aide d'une formule simple, l'indice de réfraction du liquide dans la lumière employée.

Je viens de dire que, dans la seconde opération, j'avais soin de produire un glissement l' très-peu différent du glissement l dans la première. Cette précaution est indispensable; elle a pour but de réduire à néant les erreurs provenant des irrégularités de marche de mon compensateur dans les diverses parties du long prisme, ou, ce qui revient au même, dans les diverses régions de l'échelle divisée. Ces irrégularités tiennent aux imperfections de la surface des verres. Assurément un artiste habile peut les rendre très-faibles, mais ne peut les faire disparaître complétement. Elles s'accusent surtout dans la partie mince; à cet endroit, le long prisme a plus de pente; les divisions de la règle valent plus au point de vue du transport, comme si, moins épais et moins résistant, le verre avait cédé à la pression de la main ou de la pièce qui l'appuie contre le polissoir. On peut éviter de tels défauts, en donnant au long prisme dans le bout mince, tout en lui laissant la même pente, une plus

forte épaisseur, par exemple 5 millimètres. C'est pourquoi j'engage les physiciens qui voudraient se servir de ma méthode à introduire ce perfectionnement dans leur appareil. Le mien ne le possède pas ; mais en prenant la précaution que je viens d'indiquer, il est facile de voir que toute cause d'erreur était éliminée.

L'application de la formule (3) suppose la connaissance de n, l'indice de réfraction du verre. Pour l'obtenir, on ne peut invoquer la formule (1), parce que l'on retomberait alors sur la difficulté que j'ai voulu éviter, la détermination de l'épaisseur très-petite ε. J'ai pris le parti de faire tailler un prisme et une lame à faces parallèles dans la masse de verre à laquelle est empruntée le compensateur; avec ce prisme et cette lame, j'ai cherché les valeurs de n par la méthode du goniomètre ou celle du réfractomètre. Les mesures dues à ces deux appareils se sont trouvées d'accord, et voici les résultats obtenus à des températures différentes :

INDICES DU VERRE DE MON COMPENSATEUR.

Raies...	B	C	D	E	F	G	H
			Température : 10°,2.				
Indices.	1,52429	1,52528	1,52797	1,53130	1,53440	1,54528	1,55610
			Température : 16°.				
Indices.	1,52425	1,52524	1,52785	1,53125	1,53397	1,54508	1,55601
			Température : 20°,1.				
Indices.	1,52421	1,52512	1,52780	1,53109	1,53390	1,54501	1,55590

Ces constantes de l'instrument déterminées une fois pour toutes, j'ai opéré sur les liquides à des températures comprises entre 10°,2 et 20°,1. Il est toujours possible de maintenir la température d'une salle à peu près stationnaire entre ces deux limites. En général, la température du liquide, et par conséquent celle du verre plongeur, était différente de 10°,2, de 16° et de 20°,1 ; elle était donnée par un petit thermomètre très-sensible placé dans la caisse du compen-

sateur. Pour calculer la valeur de n correspondant à cette température, j'ai supposé, ce qui est peu éloigné de la vérité, que les variations des indices étaient proportionnelles aux variations de température.

Pour la précision des résultats, il est nécessaire d'opérer à la même température les glissements successifs dans l'air et dans le liquide soumis à l'expérience. A cet effet, je m'attachais à faire prendre au liquide la température exacte de l'air environnant; cette condition était réalisée, en exposant dans l'air de la salle, pendant quelques heures, les fioles qui contenaient les liquides.

Les huit liquides étudiés sont les suivants :

1° Eau,
2° Alcool méthylique,
3° Alcool ordinaire,
4° Éther sulfurique,
5° Alcool amylique,
6° Sulfure de carbone,
7° Essence de térébenthine,
8° Essence de citron.

INDICES DE L'EAU.

Température 16°.

RAIES.	INDICES du verre.	VALEURS du rapport $\frac{k'l}{kl'}$.	INDICES de l'eau.
B...............	1,52425	0,36822	1,3312
C...............	1,52524	0,36847	1,3317
D...............	1,52785	0,37065	1,3322
E...............	1,53125	0,36790	1,3358
F...............	1,53397	0,36822	1,3376
G...............	1,54508	0,37878	1,3415
H...............	1,55601	0,38212	1,3449

INDICES DES SEPT AUTRES LIQUIDES.

RAIES.	ALCOOL méthylique. $t = 15^o,5$.	ALCOOL ordinaire. $t = 16^o$.	ÉTHER sulfurique. $t = 15^o,5$.	ALCOOL amylique. $t = 10^o,3$.	SULFURE de carbone. $t = 15,4$.	ESSENCE de térébenthine $t = 10^o,5$.	ESSENCE de citron. $t = 20^o$.
B..........	1,3349	1,3610	1,3543	1,4151	1,6175	1,4703	1,4609
C..........	1,3352	1,3622	1,3550	"	1,6212	"	"
D..........	1,5364	1,3637	1,3567	1,4181	1,6301	"	"
E..........	1,3387	1,3662	1,3591	"	1,6435	1,4791	1,4749
F..........	1,3404	1,3680	1,3605	"	1,6555	"	"
G..........	1,3432	1,3719	1,3646	"	1,6797	"	"
H..........	1,3479	1,3754	1,3681	1,4340	1,7040	1,4841	1,4896

En faisant connaître dans les *Annales* cette nouvelle méthode de détermination des indices, j'ai eu pour but d'offrir aux chimistes un procédé commode et expéditif, dispensant de l'usage des tables de logarithmes, pour déterminer un des éléments physiques les plus importants des corps qu'ils découvrent.

EXPÉRIENCES SUR L'ÉLECTRISATION DE L'AIR OU DE L'OXYGÈNE COMME MOYEN DE PRODUCTION DE L'OZONE;

Par M. Auguste HOUZEAU.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 13 juin 1870.

Les chimistes et les physiciens qui ont préparé de l'ozone en foudroyant directement l'oxygène, d'après la méthode de Van Marum, répétée depuis avec tant de succès par MM. Marignac et de la Rive, Fremy et Ed. Becquerel, connaissent les difficultés qu'offre cette mémorable expérience, puisque la plus petite quantité d'air atmosphérique contenue dans l'oxygène devient une source de composés nitreux qui s'opposent à la production de l'ozone, ou qui tout au moins en masquent les propriétés les plus caractéristiques. C'est même pour avoir ignoré ce fait que plusieurs auteurs ont nié l'existence de l'ozone. Et cependant, il est encore à la connaissance des savants que l'odeur particulière qui s'exhale d'une machine électrique est bien celle de l'ozone, propriété organoleptique que Van Marum a caractérisée d'une manière si originale, en la comparant dès 1789 à l'*odeur de la matière électrique*.

Les précautions à prendre pour développer l'ozone en électrisant l'oxygène, et sa facile production accidentelle au milieu de l'air qui entoure les machines électriques en

activité, étaient deux faits contradictoires, du moins en apparence, qui, par les conséquences importantes qui pouvaient en découler plus tard pour la production économique de l'ozone, devaient nécessiter un nouvel examen. Tel est le but du travail que je présente aujourd'hui à l'Académie.

Si, à travers les deux branches d'inégale longueur d'un tube en verre en forme d'Y ou de fourche, dont la troisième branche est perpendiculairement ajustée au goulot d'un flacon rempli d'eau et faisant office d'aspirateur, on dispose deux fils métalliques correspondant chacun aux deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff, on constate, aussitôt après le passage du courant électrique, que l'étincelle qui jaillit des deux extrémités des fils métalliques, lorsqu'elles sont suffisamment rapprochées, transforme immédiatement l'air en composés rutilants sans production d'odeur ozonée. Le phénomène est très-net avec une bobine donnant une étincelle de 3 à 4 centimètres de longueur. C'est, comme on le voit, la répétition de la célèbre expérience de Cavendish.

Si, au contraire, on ramollit, à l'aide d'une lampe, et à leur point de jonction, les deux branches ci-dessus, et qu'on les rapproche l'une de l'autre de manière qu'elles se touchent dans toute leur longueur, et si, d'autre part, on raccourcit légèrement les deux fils métalliques qu'elles renferment, de façon à empêcher l'étincelle de jaillir à leurs extrémités, toute formation de composés nitreux cesse à l'instant, et elle est remplacée par une abondante production d'ozone (odeur caractéristique et coloration bleue des papiers de tournesol vineux mi-ioduré).

Le bruit strident et la lumière brillante de l'étincelle font place alors à une sorte de petit ronflement continu et à une lueur violette ou rosée, s'étendant le long de chaque électrode et visible seulement dans l'obscurité. Je désignerai sous le nom d'*électrisation obscure* cette manière

d'appliquer l'électricité à la production de l'ozone, et par opposition à l'*électrisation brillante* qui dans l'air ne fournit que des composés nitreux.

Non-seulement ce dispositif permet à l'opérateur de régulariser à son gré un phénomène qui s'accomplissait tout à fait en dehors de sa volonté, dans l'exemple cité plus haut des machines électriques; mais il peut devenir, comme nous le verrons plus tard, la base d'un procédé rationnel et peut-être économique de préparation de l'ozone, en faisant intervenir exclusivement une matière première qui ne coûte rien, l'air atmosphérique.

Mais pour atteindre ce résultat, il fallait rechercher tout d'abord quelles étaient les conditions les plus favorables à cette production de l'ozone. C'est ce que j'ai entrepris, et les conclusions qui se trouvent consignées dans ce Mémoire résument les données de plus de quatre cents dosages d'ozone accomplis dans les conditions les plus diverses.

La méthode employée pour déterminer la proportion de l'ozone produit est celle que j'ai publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Elle consiste à faire passer un volume d'air ou d'oxygène ozoné à travers un mélange d'acide sulfurique titré faible et d'iodure de potassium neutre $\left(10^{cc} \text{ acide} : \frac{SO^3HO}{24^{mg},48} = \frac{\text{ozone}}{4^{mg},00}; \ 3^{cc} \text{ iodure neutre} : \frac{IK}{0^{gr},10}\right)$. La différence de titre de l'acide avant et après l'expérience indique la potasse produite, d'où l'on déduit par le calcul le poids de l'ozone qui l'a formée.

ÉLECTRISATION OBSCURE DE L'AIR.

§ I. — Production de l'ozone dans l'air confiné.

L'appareil général se compose simplement d'une éprouvette à pied d'un litre de capacité, fermée par un bouchon à travers lequel passe un tube droit en verre (diamètre : $0^m,010$) qui se rend jusqu'au fond de l'éprouvette, et un

autre tube à dégagement, courbé à angle droit, auquel peut s'adapter un tube Will contenant un mélange d'acide sulfurique titré et d'iodure de potassium neutre destiné à absorber et à doser l'ozone produit. Le même bouchon donne également passage à un gros fil de platine faisant fonction d'*électrode intérieure*, et qu'on dispose verticalement le long de la paroi interne de l'éprouvette et à une faible distance de celle-ci. Ce fil métallique, dans la partie qui est en contact avec le bouchon, est entouré d'un petit tube de verre à travers lequel il passe pour en rendre l'isolement plus complet; ce tube est d'ailleurs parfaitement fermé à ses deux extrémités. En regard de ce fil de platine (électrode intérieure), se trouve disposé, à l'extérieur de l'éprouvette et également le long de sa paroi, un autre fil semblable en même métal, faisant office d'*electrode extérieure,* qu'on maintient avec des ligatures en soie. Seulement, les deux extrémités libres, et voisines de ces électrodes, doivent être assez distantes l'une de l'autre pour ne pas permettre à l'étincelle d'éclater en un seul point extérieur; autrement, la diffusion de l'électricité, produisant la lueur violette le long des électrodes, ne s'effectuerait pas, et il y aurait peu ou pas de production d'ozone.

Pour faire fonctionner cet appareil, il suffit de mettre ses électrodes en relation avec les deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff. Immédiatement l'air soumis à cette électrisation exhale une forte odeur d'ozone très-caractéristique.

Pour doser le principe odorant produit après un temps plus ou moins long d'électrisation obscure (en général, une heure), on arrête la bobine et l'on refoule à l'extérieur par le tube à dégagement mis en communication, comme nous l'avons dit, avec un tube Will contenant l'acide titré et l'iodure neutre, l'air ozoné de l'éprouvette : ce qui s'exécute sans difficulté en versant de l'eau dans le tube vertical à plus grand diamètre auquel on adapte un entonnoir à pointe assez effilée.

C'est avec cet appareil légèrement modifié selon les circonstances [1] qu'on a constaté les faits suivants.

1. *La production de l'ozone est plus grande au pôle négatif qu'au pôle positif* [2].

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Même appareil, même intensité électrique, même température, etc.

Durée de l'électrisation obscure : une heure.

	Ozone dans 1 litre d'air. I.	II.
Électrode intérieure communiquant avec le *pôle négatif*	mg 0,595	
Électrode intérieure communiquant avec le *pôle positif*	0,124	mg 0,175

Autres expériences comparables entre elles.

Même appareil, même intensité électrique, même température, etc.

Durée de l'électrisation obscure : une heure.

	Ozone dans 1 litre d'air. I.	II.
Électrode intérieure communiquant avec le *pôle négatif*	mg 0,752 [3]	mg 0,711
Même électrode communiquant avec le *pôle positif*	0,050	0,170

---

[1] Des expériences ultérieures nous ont appris que, toutes choses étant égales, la quantité d'ozone était d'autant plus élevée que le diamètre de l'éprouvette était plus étroit. Aussi, y a-t-il un réel avantage à remplacer l'éprouvette par un simple tube bouché à l'un de ses bouts.

[2] Dans une bobine de Ruhmkorff, le pôle négatif est celui qui rougit le plus fortement l'un des fils de platine très-minces (grosseur d'un cheveu) à l'extrémité desquels on fait jaillir l'étincelle d'induction.

[3] Les dosages de l'ozone produit par l'électrisation obscure de l'air sont entachés d'une petite erreur due à la présence de très-faibles quantités d'acide nitreux.

Autres expériences comparables entre elles.

Durée de l'électrisation obscure : une heure.

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
Électrode intérieure (pôle négatif)	0,931
Même électrode (pôle positif)	0,428

2. *La production de l'ozone n'augmente que jusqu'à un certain point avec la durée de l'électrisation.*

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Durée de l'électrisation [électrode intérieure (pôle négatif)].	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
1 heure	0,595
2 »	0,870
4 »	0,380
1 «	0,510

Autres expériences comparables entre elles.

Durée de l'électrisation électrode intérieure (pôle négatif)].	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
1 heure	0,878
2 »	1,245

3. *L'ozone augmente jusqu'à un certain point avec l'intensité électrique.*

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Durée de l'électrisation obscure : une heure.
Électrode intérieure (pôle négatif).

	Longueur de l'étincelle.	Ozone dans 1 litre d'air.
	m	mg
Bobine avec 2 éléments Bunsen.......	0,010	0,380
Même bobine avec 4 éléments Bunsen..	0,025	0,681
Même bobine avec 6 éléments Bunsen..	0,030	0,614

On trouvera plus loin (§ III, *Proposition* VIII) la confirmation de ces résultats par une autre série d'expériences sur la production de l'ozone dans l'air renouvelé et au contact de deux électrodes.

4. *L'ozone diminue quand la distance qui sépare les électrodes augmente.*

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

L'électrode extérieure touche à la paroi de l'éprouvette.
Durée de l'électrisation obscure : une heure.

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
Électrode intérieure (pôle négatif), distante de $0^m,002$ de la paroi de l'éprouvette........	0,905
Même électrode (pôle négatif), distante de $0^m,025$ de la paroi de l'éprouvette......	0,472

§ II. — Production de l'ozone dans l'air renouvelé et au contact d'une seule électrode.

La faible proportion d'ozone obtenue par l'électrisation de l'air confiné, et surtout quand cette dernière se prolongeait au delà d'un certain temps, nous a porté à substituer l'air en mouvement à l'air immobile. A cet effet, dans un simple tube de verre mis en communication avec un aspirateur plein d'eau par l'intermédiaire d'un tube Will contenant les réactifs propres au dosage de l'ozone, on a disposé à l'intérieur un fil de platine, et à l'extérieur un autre fil semblable, de manière à reproduire sur une échelle beaucoup plus restreinte la disposition de l'appareil précédemment décrit pour l'ozonisation de l'air confiné.

Chacun des fils de platine faisant office d'électrode était également mis en relation avec les pôles d'une bobine

de Ruhmkorff, et de telle façon aussi que l'étincelle ne pût jaillir directement d'un fil à l'autre. L'illumination des électrodes (lueur violette) ne s'effectuait que dans les parties qui étaient séparées par la paroi du tube de verre.

L'écoulement de l'eau de l'aspirateur, quand la bobine fonctionnait, déterminait de suite dans l'intérieur du tube, un courant d'air qui s'ozonisait instantanément sous l'influence de l'électrode intérieure, et dont le principe odorant allait se fixer sur le mélange de l'acide titré et de l'iodure neutre disposé dans le tube Will. Pour apprécier la totalité de l'ozone produit dans un temps donné et avec un volume d'air qui était fourni par la mesure de l'eau écoulée, on *balayait* l'ozone restant dans le tube, après l'arrêt de la bobine, par une quantité suffisante d'air.

L'ozone, au contraire, qui s'était développé à l'électrode extérieure était perdu.

C'est ainsi qu'on est arrivé à établir les conclusions suivantes, dont quelques-unes ne sont que la confirmation de celles qui viennent d'être exposées, mais dont quelques autres complètent nos connaissances sur ce sujet, et doivent nous apprendre les meilleures conditions pour obtenir la plus grande quantité d'ozone possible avec une intensité électrique donnée.

1. *La production de l'ozone est plus grande au pôle négatif qu'au pôle positif.*

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Même appareil, même intensité électrique, même température.

Tube ozoniseur.	Longueur	0^{m},3400
	Diamètre intérieur	0,0035
	Épaisseur des parois.......	0,0007

	Ozone dans 1 litre d'air.
Électrode intérieure : *pôle négatif* (fil de platine juxtaposé, longueur : $0^m,21$ [1]; diamètre : $0^m,001$)........................	mg 1,526
Même électrode (pôle positif).............	0,986

Autres expériences comparables entre elles.

Même appareil, même intensité électrique, etc.

	Ozone dans 1 litre d'air.
Électrode intérieure (pôle négatif)....	mg 1,900
» (pôle positif).....	0,320

2. *La production de l'ozone varie avec la vitesse du courant d'air.*

La vitesse la plus favorable est à raison de 1 litre en 40 minutes environ.

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Même appareil, même intensité électrique, même pôle, etc.

Vitesse du courant d'air.	Ozone dans 1 litre d'air.
1 litre en 60 minutes...........	mg 1,462
1 litre en 30 »	1,900

Autres expériences comparables entre elles.

Vitesse du courant d'air.	Ozone dans 1 litre d'air.
1 litre en 40 minutes...........	mg 2,648
1 litre en 16 »	1,132

3. *La production de l'ozone varie avec la longueur ou la surface des électrodes.*

A chaque intensité électrique semble correspondre une

---

(1) La longueur de l'électrode ne se fixe pas d'après la longueur du fil métallique, mais seulement d'après la longueur de la partie du fil qui est en regard de l'autre électrode, c'est-à-dire qui lui est juxtaposée.

longueur d'électrode qui est plus favorable à la production de l'ozone.

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Même intensité électrique, même température, même vitesse de l'air, etc.

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode, $0^{m},120$:

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
I	1,992
II	1,976
III	1,840
IV	2,016
Moyenne...	1,956

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode, $0^{m},800$:

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
I	1,096
II	1,188
III	1,204
Moyenne...	1,162

Autres expériences comparables entre elles.

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode, $0^{m},120$:

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
I	2,132
II	1,840

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode, $0^{m}060$:

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
I	1,024
II	0,896

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode, $0^m,020$:

Ozone dans 1 litre d'air........ $0^{mg},164$

On voit toutefois, par ces expériences, qui d'ailleurs seront confirmées plus loin à propos de la quantité d'ozone produit par les deux électrodes à la fois, qu'un trop grand développement d'électrode nuit moins à la production de l'ozone qu'un développement trop restreint. Dans ce dernier cas, il y a une grande élévation de température qui détruit l'oxygène odorant.

§ III. — Production de l'ozone dans l'air renouvelé et au contact des deux électrodes.

Jusqu'ici l'ozone dosé n'avait été produit que par le passage de l'air au contact d'une seule électrode, l'électrode négative. Il était utile de voir quel serait le résultat en utilisant de la même manière l'action des deux électrodes, bien qu'*à priori* il fût rationnel de penser que la production de l'ozone en serait accrue.

A cet effet, deux tubes en verre mince de même diamètre ($D = 0^m,003$), mais d'inégale longueur (de $0^m,25$ à $0^m,30$), ont été juxtaposés parallèlement l'un à l'autre et ajustés, à l'aide d'un bouchon percé de deux trous, à un tube commun fort court, auquel s'adaptait le tube Will, destiné à doser l'ozone. Chacun des tubes parallèles contenait, à son intérieur, une électrode en fil de platine. En obstruant l'un de ces tubes avec une boule de cire, on a pu aisément doser l'ozone produit par le passage de l'air autour de l'un ou autour des deux électrodes.

Voici quels ont été les résultats.

1. *Toutes choses étant égales, la production de l'ozone est plus grande en utilisant l'effet des deux électrodes.*

Exemple :

Même intensité électrique, même vitesse de l'air, etc.

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
Air passant sur une électrode (pôle négatif)....	1,850
» sur les deux électrodes..........	2,880

Si ces mêmes tubes, munis de leur électrode, sont fermés au feu à leurs extrémités, une petite partie seulement des électrodes restant à l'air libre pour communiquer avec la bobine, on les place tous les deux, l'un à côté de l'autre, dans un autre tube d'un diamètre assez grand pour les contenir et assez long pour que le plus court des tubes parallèles puisse être, à un centimètre près, entièrement recouvert. On constate que l'air qui est aspiré par l'enveloppe générale, mise en communication avec un flacon rempli d'eau qu'on laisse couler, s'ozonise encore parfaitement, bien qu'il ne subisse en aucune façon le contact des fils métalliques.

D'où cette proposition :

2. *La production de l'ozone se manifeste également hors du contact direct de l'air avec les électrodes métalliques, quand ces dernières sont chacune entourées dans toute leur longueur d'un tube de verre mince, jouant le rôle de fourreau isolant, que les extrémités de ce tube soient ou ne soient pas fermées* [1].

[1] Je donne le nom d'*électrodes fourrées* à ces fils métalliques, lames simples ou lames contournées en cylindre, entourées, dans toute leur longueur (du moins dans la partie qui est destinée à ozoniser l'air), d'un tube de verre remplissant les fonctions d'une sorte de fourreau ou gaîne, et je les dis *électrodes fourrées fermées*, ou *électrodes fourrées ouvertes*, selon que ce fourreau est fermé à l'une ou à ses deux extrémités comme dans le cas précédent (pour empêcher le contact de l'air avec le métal ou seulement son renouvellement), ou selon que les deux extrémités demeurent libres pour permettre à volonté que l'ozonisation de l'air s'effectue au contact direct du métal ou hors de ce contact, ou même simultanément quand

3. *Toutefois, la production de l'ozone résultant du passage de l'air sur les électrodes métalliques nues (contact direct avec les fils de platine) est plus grande que celle qui provient du passage de l'air autour des mêmes électrodes* FOURRÉES *et* FERMÉES (*absence de contact direct de l'air avec les électrodes métalliques nues*).

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode : $0^{m},350$.

Même intensité électrique, même vitesse de l'air, etc.

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
Électrodes fourrées *ouvertes*	5,200
L'air passe à travers les fourreaux (contact direct avec les électrodes nues), puis repasse autour de ces mêmes fourreaux, c'est-à-dire hors du contact direct avec les électrodes. L'effet de l'électrisation est donc plus complet.	
Électrodes fourrées *fermées*	3,130
L'air ne passe qu'autour, c'est-à-dire à l'extérieur des fourreaux (pas de contact avec les électrodes métalliques). L'effet de l'électrisation est donc moins complet.	
D'où ozone produit par le passage de l'air au contact direct avec les électrodes nues..............	2,170

---

les *électrodes fourrées* sont placées dans un autre tube plus grand relié à un aspirateur.

Lorsque les tubes isolants sont ouverts à leurs extrémités, il est indispensable, pour empêcher l'étincelle d'éclater directement entre les deux extrémités des électrodes métalliques, que ces dernières soient plus courtes et que leurs extrémités s'arrêtent à 3 ou 5 centimètres, ou plus (suivant la puissance de la bobine), de l'orifice des tubes

Autres expériences comparables entre elles.

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode : $0^m,320$.

Même intensité électrique, même vitesse de l'air, etc.

	Ozone dans 1 litre d'air.	
	I.	II.
	mg	mg
Électrodes fourrées *ouvertes*	6,810	6,010
Électrodes fourrées *fermées*	2,528	2,712

4. *Avec les électrodes fourrées fermées, la production de l'ozone varie également avec la longueur ou la surface des électrodes métalliques.*

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Même intensité électrique, même vitesse de l'air, etc.

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode métallique, $0^m,800$:

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
I.	1,256
II	1,188 .

Autres expériences comparables entre elles.

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode métallique : $0^m,120$.

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
I.	2,076
II	2,228

5. *Avec les électrodes fourrées fermées, la production de l'ozone varie également avec la vitesse du courant d'air.*

Avec l'appareil employé et une bobine fournissant une longueur d'étincelle de $0^m,035$ au maximum (4 éléments

de Bunsen de dimension moyenne), la vitesse la plus favorable est à raison de 1 litre en 48 minutes environ :

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Même intensité électrique, etc.

Vitesse du courant d'air.	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
1 litre en 112 minutes...........	3,520
1 litre en 48 »	4,000
1 litre en 20 »	2,210

Autres expériences comparables entre elles.

On s'est servi d'un autre appareil de dimensions beaucoup plus restreintes et d'une petite bobine fournissant au maximum une longueur d'étincelle de $0^m,005$.

Vitesse du courant d'air.	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
1 litre en 82 minutes............	0,462
1 litre en 38 »	0,245

6. *La proportion d'ozone est plus grande quand les électrodes fourrées sont plus rapprochées l'une de l'autre que lorsqu'elles sont écartées.*

Exemple :

Expériences comparables entre elles.

Même intensité électrique, même vitesse de l'air, etc.

	Ozone dans 1 litre d'air.
	mg
Les électrodes fourrées se touchant. . .	3,188
Les électrodes fourrées étant écartées l'une de l'autre de $0^m,012$.......	1,776

7. *La production de l'ozone augmente considérablement avec l'abaissement de la température à laquelle s'effectue l'électrisation de l'air.*

Exemple :

Expériences comparables entre elles.

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode : $0^m,340$.

Même intensité électrique, même vitesse de l'air, etc.

	Ozone dans 1 litre d'air.		
	I.	II.	III.
	mg	mg	mg
A la température de + 13°...	3,270	3,740	3,386
» de — 8 ...	8,040	»	»
» de — 31 ...	10,528	10,400	»

résultats qui s'expliquent aisément quand on se rappelle la facilité avec laquelle la chaleur détruit l'ozone.

8. *La proportion de l'ozone augmente avec l'intensité électrique qui lui donne naissance.*

Exemples :

Expériences comparables entre elles.

Durée de l'électrisation : 50 minutes.

		Ozone dans 1 litre d'air.
	m	mg
Bobine. Longueur de l'étincelle :	0,015..	0,672
Bobine. »	0,030..	1,344

Autres expériences comparables entre elles sur l'électrisation de l'oxygène.

Longueur de la partie juxtaposée des deux électrodes : $0^m,700$.

Durée moyenne de l'électrisation : 1 heure.

Bobine à interrupteur simple.

	Ozone dans 1 litre d'oxygène à + 25°.
1 élément Bunsen :	
Longueur de l'étincelle (couleur bleuâtre) mesurée sur verre : $0^m,025$...	mg 3,69

	Ozone dans 1 litre d'oxygène à + 25°.
2 éléments Bunsen :	
Étincelle mesurée sur verre : $0^m,027$..	mg 16,80
4 éléments Bunsen :	
Étincelle mesurée sur verre : $0^m,038$.. / » dans l'air : $0^m,022$..	40,83
6 éléments Bunsen :	
Étincelle (toujours couleur bleuâtre) mesurée sur verre. . . . . $0^m,040$..	40,24

D'autre part, en se rendant compte de l'ozone produit avec le même ozoniseur, par l'application d'un même nombre d'éléments Bunsen à des bobines de puissance différente, on trouve qu'au point de vue économique il n'y a peut-être pas d'utilité à faire usage de bobines puissantes,

Exemple :

Ozonizeur à double effet.

Longueur de la partie juxtaposée des électrodes : $0^m,700$.

Durée de l'électrisation : 80 minutes.

4 éléments Bunsen appliqués à une bobine à interrupteur à mercure, d'une valeur de 450 francs :

	Ozone dans 1 litre d'oxygène à 25°.
Longueur de l'étincelle (couleur rose) mesurée dans l'air : $0^m,110$.	mg 32,18 [1]

4 éléments Bunsen appliqués à une bobine à interrupteur ordinaire, d'une valeur de 200 francs :

Longueur de l'étincelle (couleur bleuâtre) mesurée dans l'air : $0^m,020$	38,26

---

[1] Il ne faut pas oublier, quand on compare ainsi entre eux les résultats relatifs à l'ozone produit, de rejeter toujours le premier dosage comme en-

Dans ces expériences, on a en outre remarqué que l'ozone était produit en plus grande quantité avec la bobine à interrupteur à mercure, quand les étincelles se succédaient plus rapidement (¹).

IV. — Production de l'ozone avec l'oxygène renouvelé et au contact des deux électrodes (²).

Outre que cette production de l'ozone avec l'oxygène renouvelé dépend des mêmes conditions qui viennent d'être exposées pour l'ozonisation de l'air, telles que la nature et

---

taché d'erreur. C'est un fait que j'ai été à même d'observer souvent. On se fera une idée de son importance par les chiffres suivants tirés d'expériences faites le même jour, avec les mêmes appareils, etc., c'est-à-dire dans des conditions identiques en apparence.

	Ozone dans 1 litre d'oxygène.
	mg
1re expérience	28,49
2e expérience	40,0
3e expérience	40,14

(¹) Toutefois, il me paraît probable que la même bobine à interrupteur à mercure qui n'a fourni que 32mg,18 d'ozone avec 4 éléments Bunsen, en eût produit davantage avec 6 ou 8 éléments, tandis que, comme on vient de le voir, la bobine à interrupteur ordinaire donne son maximum d'effet avec 4 éléments. Pour tirer le meilleur parti d'une bobine, au point de vue de la production de l'ozone, il est nécessaire de la mettre en communication avec le plus grand nombre d'éléments qu'elle peut supporter.

(²) Voici des résultats comparatifs obtenus sur l'oxygène confiné et renouvelé dans un ozoniseur à double effet dont la partie juxtaposée des électrodes mesurait 0m,700. La capacité libre de cet ozonizeur était de 180 centimètres cubes.

On opère avec la bobine ordinaire et 4 éléments Bunsen. La longueur de l'étincelle sur verre = 0m,030.

Durée de l'électrisation.	Ozone dans 180 cc. d'oxygène confiné.	Ozone rapporté à 1 litre d'oxygène confiné.
	mg	mg
30 minutes	3,52	
60 »	6,02	33,3
2 heures	6,67	»
4 »	6,70	»

Le même ozoniseur a fourni, dans des conditions semblables, avec de l'oxygène renouvelé, après une heure d'électrisation, 41 milligrammes d'ozone par litre d'oxygène.

la longueur des électrodes, l'intensité électrique, la vitesse de l'oxygène et, par-dessus tout, la température à laquelle s'effectue l'ozonisation, etc. On peut encore ajouter les deux nouvelles propositions suivantes [1] :

1. *Toutes les conditions étant égales, la quantité d'ozone produite avec un volume déterminé d'oxygène, est toujours bien plus considérable que celle fournie par le même volume d'air.*

Exemple :

Expériences comparables entre elles.

Appareil à électrodes fourrées fermées.

Longueur de la partie juxtaposée de chaque électrode : $0^m,340$.

	Ozone dans 1 litre	
	d'air.	d'oxygène.
A + 13°........	3,386	7,205
A — 8°	8,040	17,500

2. *L'ozone produit par l'électrisation obscure de l'air est accompagné de petites quantités de composés nitreux, tandis que celui qui est fourni par l'oxygène pur, dans les mêmes conditions, n'en renferme pas de traces.*

Exemple :

Expériences comparables entre elles [2].

Même appareil pour produire l'ozone, même intensité électrique, même vitesse de l'air ou de l'oxygène, etc.

Ozone préparé avec l'air :

Air employé.	Ozone dosé.	Composés nitreux dosés rapportés à l'acide nitrique.
12^{lit}	75^{mg}	8^{mg}

---

(1) L'influence de la raréfaction et de la compression de l'oxygène sur la production de l'ozone sera examinée ultérieurement.

(2) Voici quelques détails nécessaires sur ces expérienees.

L'ozone, avant d'être rejeté ou absorbé par le mélange de l'iodure et de

Ozone préparé avec l'oxygène pur ou presque pur :

	Oxygène employé. litres	Ozone dosé. millig.	Composés nitreux constatés (AzO^3 ou AzO^5).
Avec l'oxygène pur.....	4	84	pas de traces
Avec l'oxygène contenant 6,7 p. 100 d'azote....	4	80	traces non dosables

La production simultanée de faibles quantités de composés nitreux et d'une proportion beaueoup plus considérable d'ozone, par l'électrisation obscure de l'air atmosphérique, confirme l'opinion que M. Cahours m'avait émise

---

l'acide, se rend d'abord, avec la vitesse d'un litre à l'heure, dans un petit tube Liebig contenant 4 centimètres cubes d'eau pure et entouré de glace, et de là dans un semblable tube Liebig où se trouve une dissolution de soude pure (surtout privée de nitrates et de nitrites : 1 centimètre cube de cette soude renferme 0gr,033 NaO). Or voici les résultats avec l'ozone obtenu avec l'air ou avec l'oxygène.

Ozone produit par l'air.

L'eau qui était primitivement neutre est devenue fortement acide, elle décolore rapidement l'indigo. Un centimètre cube de cette eau a décoloré 12cc,8 d'indigo, ce qui correspond à 2 milligrammes de AzO^5 soit, pour le volume total : 8 milligrammes AzO^5. Cette même eau acide, saturée par la soude pure et évaporée à siccité à une douce chaleur, a laissé un résidu qui dégage une odeur nitreuse et qui bleuit le papier ioduro-amidonné, au contact de l'acide sulfurique faible : d'où présence d'un nitrite. Le mélange bouilli avec du cuivre en poudre dégage une nouvelle quantité d'acide nitreux : d'où présence d'un nitrate.

Cette même eau, additionnée de quelques gouttes du réactif ioduro-amidonné, prend de suite une forte coloration bleue : d'où AzO^3 ou HO^2, etc. Mais essayée avec l'acide chromique et l'éther, elle fournit un résultat négatif à l'égard de HO^2.

On reconnaît par les mêmes moyens la présence de très-petites quantités d'acide nitreux et d'acide nitrique dans la soude qui suit le tube à eau. Un accident survenu a empêché d'en effectuer le dosage. Le nombre 8 milligrammes AzO^5 ne représente qu'un minimum.

Le bouchon qui met le tube Liebig en communication avec le tube ozoniseur a fortement jauni. Enfin, pour éviter l'intervention accidentelle de vapeurs nitreuses qui auraient pu être répandues dans l'air du laboratoire, on a eu la précaution de faire la prise d'air au dehors, sur un jardin et d'amener par *compression*, dans l'ozoniseur, cet air préalablement lavé

avant que l'expérience fût tentée, à savoir : qu'en agissant sur l'air, l'électricité devait le convertir à la fois en composés oxygénés de l'azote et en ozone dont les proportions respectives pouvaient varier suivant les circonstances. La manière d'employer l'électricité, d'après la méthode de Cavendish, est favorable à la production de l'acide hypoazotique; c'est le contraire dans mes expériences. Sous ce rapport, mes observations contredisent celles qu'a publiées M. Saint-Edme, en opérant avec le condensateur de Bens. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 620.)

Après avoir reconnu, par ces études préliminaires, les

---

d'ailleurs dans une dissolution de potasse, une dissolution du réactif ioduro-amidonné (très-sensible pour AzO^3), et desséché finalement par de l'acide sulfurique bouilli et exempt de composés nitreux. Les mêmes appareils laveurs ont servi à l'oxygène, qui, on va le voir, a fourni au contraire des résultats négatifs.

Ozone produit par l'oxygène.

Cet oxygène était préparé avec du chlorate de potasse fondu sans aucune addition de sable ou d'oxydes métalliques quelconques. Seulement, pour le débarrasser entièrement des composés chlorés qu'il recelait, et qui bleuissait fortement le papier ioduro-amidonné, on le faisait passer à travers un long tube rempli de fragments de soude caustique.

Oxygène à 6,7 *pour* 100 *d'azote* (*essayé à l'acide pyrogallique et au phosphore*).

L'eau est d'une acidité douteuse; 2 centimètres cubes ne décolorent que 1 goutte d'indigo, dont 66 gouttes ou $3^{cc},3$ représentent $0^{mg},534$ AzO^5; 1 centimètre cube additionné du réactif ioduro-amidonné ne développe aucune coloration violette après plusieurs heures de contact; même résultat après l'addition du sulfate ferreux: d'où absence de AzO^3 et HO^2. L'examen de la soude donne un résultat analogue : traces non dosables de AzO^5 et de AzO^3. Et encore craint-on que ces traces ne proviennent des bouchons qu'on avait oublié de changer et qui avaient servi dans l'expérience précédente sur l'ozone produit par l'air.

Oxygène pur.

L'eau est demeurée entièrement neutre et sans action sur la dissolution d'indigo, du réactif ioduro-amidonné, du mélange d'acide chromique et d'éther : d'où absence de AzO^3, AzO^5, HO^2. Même résultat négatif pour la soude.

conditions les plus favorables dans lesquelles il faut se placer pour obtenir le plus d'ozone possible avec une intensité électrique donnée, j'ai pu établir d'une manière rationnelle un nouvel appareil que je désigne sous le nom d'*ozoniseur* et à l'aide duquel on prépare à l'instant même, sans autres matières premières que l'air ou l'oxygène, des quantités d'ozone demeurées inconnues jusqu'ici. On s'en fera une idée, quand on se rappellera que les auteurs qui, au Conservatoire des Arts et Métiers, se sont servis du condensateur de Bens lui ont fait rendre en moyenne $21^{mg},4$ d'ozone pour 10 litres d'oxygène, avec une étincelle de *vingt-trois centimètres* dans l'air, tandis qu'avec mon ozoniseur, on peut faire produire, à une intensité électrique dix ou vingt fois plus faible, une proportion d'ozone s'élevant de 1000 à 1500 milligrammes pour le même volume de gaz.

C'est, comme on le voit, un acheminement marqué vers la solution du grand problème de la transformation complète de l'oxygène en ozone.

La description de ce nouvel appareil fera l'objet d'une communication prochaine.

En terminant, je signale à l'Académie le concours plein de zèle que m'ont prêté, dans ces longues et délicates recherches, deux de mes aides, MM. Albert François et Eugène Hermite.

DE L'ALTÉRATION DES DOUBLAGES DE NAVIRES ET DES MOYENS D'EN PRÉJUGER LA NATURE;

Par M. Adolphe BOBIERRE,

Docteur ès Sciences, Directeur et Professeur de Chimie de l'École supérieure des Sciences de Nantes.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

(*Voir Pl. I.*)

Dans un premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 131), j'ai appelé l'attention des navigateurs sur la possibilité de préjuger l'altération des laitons à la mer, en pratiquant leur dissolution lente sous l'influence d'un courant électrique. Ce mode de recherche, combiné avec l'analyse chimique, m'a paru offrir un nouvel élément d'investigation, et les expériences auxquelles je me suis livré depuis la publication de mon Mémoire m'ont affermi dans l'opinion que des observations déjà nombreuses m'avaient permis de formuler.

Toutefois, mes nouvelles recherches m'ont démontré une fois de plus qu'en matière d'applications industrielles, on ne saurait avec trop de soin accumuler les faits avant de généraliser. Bien rarement les lois, simples dans leur formule et absolues dans leurs conséquences, à l'aide desquelles on prétend dominer la technologie, répondent aux aspirations et aux besoins des praticiens. Forts de leurs observations nombreuses et souvent exactes, ceux-ci en arrivent à douter de la science parce que les savants se sont trop pressés de conclure *à priori*, et ceux-ci, à leur tour, lorsqu'ils étudient loyalement les applications des lois qu'ils ont énoncées, arrivent bientôt à rectifier, en les restreignant, les limites dans lesquelles ces lois sont vraies et indiscutables.

Après avoir établi, pour ma part, que les doublages en laiton s'altéraient sous l'influence d'un courant de pile d'une manière analogue à celle que l'on constatait dans l'usure à la mer, après avoir démontré que *les aptitudes d'un alliage à se dissoudre inégalement* constituaient une circonstance que l'on pouvait regarder comme absolument mauvaise, j'ai eu soin d'ajouter que l'usure inégale ne pouvait pas être révélée par l'analyse chimique seule, puisque, dans certains cas, cette usure provenait de la répartition vicieuse, dans un alliage, d'éléments constituants employés en bonnes proportions, mais associés sans uniformité. Il résulte de cet ensemble de faits que l'analyse chimique sert à constater les éléments constitutifs d'un doublage, tandis que l'essai de son mode d'usure par la pile permet de reconnaître s'il se dissoudra couche par couche et régulièrement, ou si, au contraire, il se creusera, se fouillera dans telle ou telle partie de sa surface plutôt que dans telle ou telle autre.

Comme confirmation de ce principe, je citerai quelques nouveaux exemples à ajouter à ceux que j'ai mentionnés dans mon premier Mémoire.

Les navires de Nantes *Éphrem* et *Isaure* ont reçu des doublages en cuivre jaune à 33 pour 100 de zinc laminés à froid, et ayant duré : le premier, trois ans; le second, trois ans et six mois; leur usage a été bon, leur usure régulière. J'en ai pratiqué la dissolution électrique sur la face intacte qui avait été au contact du bordage. Dans les deux cas, cette dissolution s'est faite uniformément et a été en harmonie avec les circonstances observées à la mer.

Par contre, le doublage du navire *Nouveau-Nomade*, qui avait duré trois ans, mais dans lequel on observait de nombreux affouillements, a fourni, sous l'influence de la pile, une usure inégale, capricieuse, et des portions creusées d'une façon significative. Ici encore, la méthode proposée par moi fournissait des résultats de laboratoire en

accord parfait avec ceux que la navigation avait permis d'observer.

Dans les trois cas que je viens de citer, mes expériences ont eu lieu *à posteriori*. Je vais en citer d'une autre nature et dans lesquelles j'ai été appelé, non plus à vérifier l'analogie des actions altérantes de la mer avec celles du bain de sulfate de cuivre, mais bien à prédire cette analogie.

Le navire *Tanjore* a reçu un doublage neuf en avril 1868. Ce doublage, laminé à froid, contient 33 pour 100 de zinc. J'en ai fait l'épreuve électro-chimique à deux reprises; elle a été favorable. Or, à la mer, cet alliage se comporte très-bien, au dire de son armateur.

En août 1869, le navire *Adrienne* a reçu un doublage dont l'analyse m'a fourni :

Cuivre	66,50
Zinc	32,69
Plomb	0,81
Étain	Traces.

L'usure électro-chimique a été assez bonne, et, jusqu'à ce jour, le mode d'altération à la mer a été en rapport avec les prévisions que j'avais formulées.

J'en dirai autant d'un doublage appliqué, en décembre 1868, sur le *Jules-Marie*, et dont mes prévisions favorables ont été confirmées par l'emploi à la mer. Je citerai enfin les laitons des navires *Bernica*, *Ève*, *Alcinoüs*, qui me furent soumis en juin 1869, et qui font en ce moment très-bon usage, conformément à ce que faisait prévoir leur examen dans le bain soumis au courant électrique. Je reproduis ci-après l'analyse de ces trois alliages :

	JULES-MARIE.	ÈVE.	ALCINOÜS.
Cuivre	66,20	66,95	65,71
Zinc	33,80	32,55	33,99
Étain	Traces.	Traces.	Traces.
Plomb	Traces.	0,50	0,30
Arsenic	Traces.	Traces.	Traces.
	100,00	100,00	100,00

Ainsi les faits observés dans le laboratoire par la méthode d'usure électro-chimique sont confirmés jusqu'à présent par les résultats constatés à la mer, mais certaines particularités relatives à la production du cuivre jaune peuvent cependant compliquer le problème, et c'est surtout en vue de les bien spécifier que j'ai rédigé ce nouveau Mémoire.

Les praticiens savent depuis longtemps que les laitons contenant 40 de zinc et 60 de cuivre sont laminables à chaud, c'est-à-dire économiquement, et que souvent ces alliages deviennent extrêmement friables, perdent leur densité initiale, abandonnant une notable portion de leur zinc sous l'influence de l'eau de mer. J'ai longuement appelé l'attention sur cet ordre de faits dans un Mémoire inséré, en 1857, dans les *Annales de la Société Académique de Nantes*, et j'ai surtout signalé deux alliages : l'un 2 CuZn, contenant 34 centièmes de zinc, et l'autre 3 Cu 2 Zn, contenant 40,5 centièmes du même métal, comme représentant les types laminables à froid et à chaud. Or, dans certains alliages à 40 pour 100 de zinc, j'ai quelquefois trouvé une dose de zinc réduite à 19 pour 100 par l'action

de la mer, et une densité qui, de 8,39, était tombée à 6,33 ([1]).

En même temps que j'appelais sur ces faits l'attention des armateurs et des navigateurs, j'établissais, par des expériences rigoureuses, que tel lingot, constitué à 44 pour 100 de zinc, perd 3,25 de ce métal par oxydation à la fonte, et n'en offre plus en réalité que 40,75. J'ajoutais que les phénomènes de liquidation déterminent l'ascension du zinc dans le lingot encore en fusion, de telle sorte que ses parties inférieures peuvent ne renfermer que 37 pour 100 de zinc, lorsque les parties supérieures en contiennent 42 pour 100, c'est-à-dire que les alliages à 37 et même 36 pour 100 de zinc sont à la rigueur laminables à chaud.

Or, en décembre 1868 et en février 1870, j'ai eu occasion d'examiner deux de ces doublages laminés à chaud, et dont la composition était la suivante :

	AGRICOLA.	NÉLUSCO.	OBSERVATIONS.
Cuivre	62,360	62,42	
Zinc	36,550	37,58	
Etain	0,039	"	
Plomb	1,050 (*a*)	"	(*a*) Cette dose de plomb est considérable.
Arsenic	Traces.	"	

La dose du zinc contenu dans ces alliages, la teinte bronzée qu'ils offraient devaient m'inspirer une extrême réserve, et, bien que leur usure fût *extrêmement satisfaisante* sous l'influence du courant électrique, j'exprimai

([1]) Navires *Granville, Jules-de-Rontaunay, Phalanstère, Anne-Marie, Godavery*.

l'opinion suivante : « Ces doublages ont été laminés à chaud, leur usure se fera très-régulièrement à la mer; toutefois je n'oserais pas affirmer qu'ils ne deviendront pas friables par l'abandon de leur zinc ». Or je n'ai eu de nouvelles, jusqu'à ce jour, que du *Nélusco*. Son fabricant a reconnu le bien fondé de mes dires en ce qui concerne la fabrication du laiton livré par lui; l'alliage se comporte favorablement, ce qui ne m'a pas surpris d'ailleurs, car les doublages laminés à chaud ne sont pas *toujours et nécessairement* d'un mauvais usage [1].

De ces faits il résulte que lorsqu'un laiton, en s'usant d'ailleurs très-également par l'action de la pile, offrira la teinte bronzée propre aux alliages à 40 pour 100 de zinc, il faudra se montrer fort prudent en donnant un avis sur son emploi futur. Il se pourrait fort bien que l'uniformité d'usure se manifestât *à sa surface*, alors que, dans la masse, le zinc, se séparant peu à peu du cuivre, déterminerait par son départ une porosité et une friabilité excessives.

Un second point fort important doit être mis en lumière.

Les laitons employés au doublage des navires *Jules-Marie*, *Ève*, *Alcinoüs*, et dont j'ai cité plus haut la composition chimique, avaient tout d'abord été considérés par moi comme peu homogènes, et, en effet, ils s'étaient usés fort inégalement; toutefois, j'eus l'idée de répéter mes expériences en enlevant, avec de l'eau légèrement aiguisée d'acide sulfurique, la couche très-adhérente d'oxyde de zinc impur comprimée par les passes du laminoir à la surface des plaques; or je reconnus promptement que le même laiton qui, non décapé, s'usait fort inégalement, subissait

---

[1] J'ai en ce moment dans mon laboratoire deux doublages laminés à chaud qui ont fait un excellent usage, l'un provenant du *Goa* et de fabrication anglaise, qui renferme 37,4 de zinc et 62,6 de cuivre, l'autre portant la marque *Grenpel and son* et que je n'ai pas analysé. Tous deux se sont normalement usés dans l'appareil électro-chimique.

au contraire une dissolution fort régulière après le décapage. Je me souvins alors de l'influence durable et véritablement énorme que des taches de goudron ou de simples traces de sanguine exercent sur les plaques des doublages, en établissant une polarité électrique très-évidente dans la masse métallique. Je pris alors des plaques de laiton sur lesquelles je traçai, à la sanguine, des lignes quadrillées, puis je fis agir le courant électrique : j'obtins constamment, en pareil cas, une dissolution du métal limitée aux parties non protégées par la sanguine ; le métal devenait positif dans le voisinage de la substance protectrice, et se fouillait avec une netteté remarquable. Le parti pris par certains fabricants de ne pas livrer de doublages sans les décaper préalablement est donc parfaitement logique, et je ne saurais appeler trop sérieusement sur ce point l'attention des armateurs. Le décapage, au surplus, est une opération rapide, peu coûteuse, et toutes les raisons qu'on pourrait invoquer contre sa nécessité tombent devant la seule possibilité de ses avantages.

Il ressort de ces faits que le chimiste qui veut soumettre un doublage à l'usure électro-chimique, en vue d'en préjuger le mode d'altération, doit tout d'abord le décaper.

J'aborde enfin un ordre de faits dans lequel la composition chimique du laiton joue un très-grand rôle. Il s'agit des conséquences que des doses d'arsenic un peu fortes peuvent exercer sur l'emploi du doublage, alors que celui-ci s'userait d'ailleurs d'une manière très-uniforme sous l'action du courant galvanique.

Deux navires de Nantes, *la Ville-de-Blain* et *L.-B.*, furent munis de laiton laminé à froid. J'ai eu occasion de voir les feuilles du navire *L.-B.;* leur teinte était belle, on n'y trouvait pas d'affouillements et de corrosions inégales ; toutefois, après cent deux jours de navigation, cinq cents de ces feuilles avaient été fendues et mises hors de service.

Deux analyses parfaitement concordantes de ce laiton m'ont donné :

Cuivre	66,38
Zinc	31,90
Plomb	1,10
Étain	0,62
Arsenic [quantité non encore dosée mais fort notable (¹)].	
	100,00

La dose de plomb $\frac{1}{10}$ pour 100 est excessive; d'autre part, l'arsenic existe dans ce doublage en proportion beaucoup plus forte que d'habitude, et il n'est pas douteux que des métaux très-impurs aient été employés à la confection du doublage; celui-ci possédait donc, à tous les titres, ce *vice caché* que les tribunaux de commerce ont mission d'apprécier en pareille circonstance. Cependant le doublage du navire *L.-B.* s'usait uniformément sous l'action du courant électrique, et, jusqu'à nouvel ordre, je suis porté à croire que le plomb et l'arsenic s'y trouvaient, par exception, répartis d'une manière assez égale. Bien que cette répartition régulière ne soit pas commune, elle peut cependant se produire, et l'influence toute spéciale de l'arsenic peut amener une sécheresse de l'alliage qui rende son usage impossible. C'est ce qui est arrivé dans le cas du navire *L.-B.* Quoi qu'il en soit, la prédiction que j'eusse formulée, si j'eusse été consulté *à priori*, eût été évidemment inexacte si une analyse chimique ne m'avait permis de reconnaître la nature essentiellement arsenicale du doublage soumis à mon examen (²).

(¹) La proportion d'arsenic a été confondue avec celle du zinc dans le chiffre 31,90.

(²) Je ne puis m'empêcher de reproduire à ce sujet une observation mentionnée dans mon premier Mémoire et relative aux inexactitudes souvent importantes des analyses de laiton faites par les essayeurs du commerce. C'est ainsi que le doublage du *L.-B.*, dans lequel deux analyses parfaite-

La conclusion pratique de cette dernière observation, c'est donc qu'il faut appliquer les observations du mode d'usure électro-chimique sous la réserve que l'arsenic n'entrera pas à forte dose dans le laiton.

Et puisque je suis amené à parler de l'impureté des métaux qui entrent dans la constitution des laitons à doublage, je rappellerai un principe dont les bons fabricants connaissent certes l'importance, mais sur lequel on ne saurait trop insister cependant dans l'intérêt des producteurs peu éclairés, ou des armateurs qui, sous l'empire d'une idée de fausse économie, donnent la préférence à des alliages mal fabriqués. Trop souvent des métaux chargés de substances étrangères sont employés à la production du laiton : or il est fort rare que ces impuretés, notamment le plomb, soient également réparties dans l'alliage. L'inégalité de la répartition s'accroît encore par suite du mode de coulage sous une hauteur relativement grande, et dont j'étudie en ce moment les moyens de diminuer l'inconvénient [1].

Je résumerai ces considérations en posant en principe que les effets de l'usure électro-chimique ne peuvent être appréciés que sous les réserves suivantes :

1° L'alliage à essayer doit être décapé avant l'essai ;

2° On devra rechercher par l'analyse chimique si cet alliage est normal ou chargé de matières impures ;

3° On devra également rechercher si le doublage a été laminé à chaud.

A ces conditions, on pourra tirer de l'emploi de la pile un parti avantageux et des conséquences rigoureuses. Je ne

---

ment concordantes, faites avec un courant d'hydrogène, m'ont donné 66,38 de cuivre, n'en aurait contenu, d'après des certificats d'analyse dont on m'a remis la copie, que 64 ; 62,3 ; 64,2 et 62,15 pour 100 ; *l'étain et l'arsenic étaient passés sous silence* dans les mêmes essais.

(1) Non contents d'employer du zinc chargé de plomb, certains fabricants ajoutent ce dernier métal à leur alliage, en vue d'en diminuer l'aigreur lorsqu'il est arsenical, et obtiennent ainsi une plus grande facilité de laminage.

désespère pas, au surplus, de continuer à le démontrer dans un troisième Mémoire, aussitôt que les analyses dont je m'occupe seront terminées.

DE L'ACTION DU MAGNÉTISME SUR LES GAZ TRAVERSÉS PAR DES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES;

Par MM. DE LA RIVE et E. SARRASIN.

Communiqué à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève dans sa séance du 6 avril 1871.

L'un de nous (M. de la Rive) s'est depuis longtemps occupé de l'action du magnétisme sur les jets électriques qui se propagent dans les milieux gazeux très-raréfiés. Dans ses dernières recherches, qui ont paru dans les *Archives des sciences physiques*, t. XXVII, p. 289 (décembre 1866), M. de la Rive a montré que l'action du magnétisme détermine une augmentation considérable de la résistance à la conductibilité électrique, augmentation qui varie suivant la portion du jet soumise à l'action de l'électro-aimant, et suivant la position du tube traversé par la décharge relativement aux pôles magnétiques.

M. de la Rive a encore étudié d'une manière détaillée les effets de rotation produits par l'action d'un pôle magnétique sur les jets électriques, dans divers milieux gazeux très-raréfiés. Il a signalé les différences de vitesse qui résultent du degré plus ou moins grand de raréfaction du milieu et de sa nature plus ou moins conductrice; il a insisté particulièrement sur l'apparence curieuse que présente le jet électrique dans un milieu renfermant une proportion un peu considérable de vapeur d'eau ou de vapeur d'alcool, apparence qui consiste dans la division du jet en plusieurs autres formant comme les rayons d'une roue, ce qui n'a jamais

lieu à aucun degré de raréfaction dans les mileux gazeux qui ne renferment pas de vapeur.

M. de la Rive, enfin, indiquait à la fin de son travail qu'il y avait encore bien des points importants à éclaircir dans ce sujet intéressant. C'est cette étude que nous avons entreprise ensemble, et dont nous venons aujourd'hui communiquer les résultats à la Société.

Le premier point que nous avons eu à constater, c'est de savoir si, lorsqu'un jet électrique traverse un milieu gazeux raréfié, l'influence du magnétisme détermine un changement de densité — une augmentation probablement — dans la portion du gaz soumise à l'action de l'aimant.

Nous avons ensuite cherché à déterminer l'influence du magnétisme sur la conductibilité électrique des gaz raréfiés, traversés par la décharge, quand cette décharge s'opère dans une direction perpendiculaire à la ligne qui joint les pôles de l'électro-aimant, c'est-à-dire équatorialement.

Puis nous avons étudié cette même influence dans un cas où elle ne l'avait pas encore été, c'est-à-dire quand la décharge s'opère axialement, soit suivant la direction de la ligne qui joint les deux pôles.

Enfin, nous avons examiné sous le même rapport un troisième cas, celui où le jet électrique éprouve un mouvement de rotation continue sous l'action d'un électro-aimant disposé à cet effet dans l'intérieur du milieu gazeux raréfié.

Comme notre but n'était pas de chercher pour chaque gaz les coefficients numériques relatifs à ces divers genres d'action, mais seulement de déterminer les lois générales des phénomènes qui nous occupent, nous nous sommes bornés à opérer sur trois gaz très-différents sous le rapport de leurs propriétés physiques et chimiques, savoir : l'*air atmosphérique*, l'*hydrogène* et l'*acide carbonique*.

I. — *Influence du magnétisme sur la densité du gaz raréfié, traversé par la décharge électrique.*

Lorsqu'on soumet à l'action du magnétisme le jet électrique transmis dans un tube à travers un gaz raréfié, on observe que ce jet , tendant, comme Plücker l'a démontré, à décrire une courbe magnétique, se porte vers les parois du tube qui précisément l'empêchent de décrire exactement cette courbe, et cela d'un côté ou de l'autre, suivant le sens relatif du magnétisme et du courant électrique. En même temps le jet qui s'étalait plus ou moins dans le tube suivant la densité du gaz, semble se contracter en un filet passablement mince. On est donc disposé à croire que le gaz lui-même qui propage l'électricité se condense sous l'action de l'électro-aimant, et que c'est peut-être à cette cause qu'on doit la résistance plus grande qu'il présente alors à la conductibilité électrique. Nous avons donc cru devoir commencer notre travail par l'examen de ce point, c'est-à-dire rechercher si véritablement cette condensation a lieu.

Dès les premiers essais que nous fîmes, en faisant communiquer avec un manomètre très-sensible le tube traversé par la décharge électrique sous l'action du magnétisme, nous reconnûmes que la condensation apparente du jet électrique est accompagnée d'une augmentation de la force élastique du gaz. Ce fait s'observe, du reste, avec la plus grande facilité. Quand on fait passer le courant d'induction à travers un tube rempli d'un gaz quelconque amené à un certain degré de raréfaction, et communiquant avec le manomètre, celui-ci indique une augmentation de pression très-notable à l'instant où la décharge commence à passer. Cette augmentation de pression résulte évidemment de l'échauffement du gaz. Lorsqu'ensuite on soumet à l'action du magnétisme le tube qui continue à être traversé par la décharge électrique, l'on voit la pression dans le mano-

mètre diminuer, sans cependant revenir jamais tout à fait à ce qu'elle était avant le passage du courant. Sous l'action de l'aimantation, la force élastique du gaz traversé par la décharge électrique a donc été sensiblement diminuée, sans revenir cependant à ce qu'elle était avant le passage du courant. Cette diminution doit tenir, en partie du moins, à l'affaiblissement du courant, qui, dès lors, doit produire un moindre échauffement.

Pour faire une étude plus approfondie de ce point spécial, nous nous sommes servis d'un grand tube de verre à deux compartiments séparés l'un de l'autre par un robinet également en verre, à large ouverture. Ce tube a 51 centimètres de longueur, 65 millimètres de diamètre; la longueur de chacun des deux compartiments est de 225 millimètres; ils sont réunis par une tubulure qui a 60 millimètres de longueur, 10 millimètres de diamètre; l'ouverture du robinet de verre a la même section qu'elle. Ce robinet, parfaitement rodé, ferme hermétiquement. Le tube porte, à ses deux extrémités, des montures en laiton avec robinets et électrodes à boules, également en laiton. La distance d'une électrode à l'autre est de 41 centimètres; le tube est placé transversalement entre les deux pôles de l'électro-aimant, de manière à ce que le milieu de l'un des deux compartiments se trouve sur l'axe de l'aimant, tandis que l'autre est complétement soustrait à l'action du magnétisme. L'électro-aimant dont nous nous sommes servis dans ces expériences, est celui que M. de la Rive a décrit dans son Mémoire sur la polarisation rotatoire magnétique des liquides [1]; nous l'aimantions habituellement au moyen du courant produit par 40 couples de Bunsen. Pour que l'action du magnétisme fût aussi intense que possible sur l'une des deux moitiés de la décharge électrique, les deux

[1] *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XXXVIII, p. 209; juillet 1870.

pôles de l'électro-aimant étaient amenés en contact immédiat avec les parois latérales de celui des deux compartiments du tube de verre qui devait être soumis à son action. Ce compartiment était mis en communication par un petit tube de plomb avec un manomètre très-sensible, composé d'un double baromètre et d'un cathétomètre permettant d'apprécier les centièmes de millimètre. L'autre compartiment était relié par un système de tubes de plomb à une pompe pneumatique ordinaire, à une pompe pneumatique à mercure et à un appareil destiné à introduire et à dessécher les gaz. Le courant induit était fourni par une bobine de Ruhmkorff, de moyenne grandeur, excitée par le courant d'une pile de quatre couples de Grove.

Pour faire l'expérience l'on commençait par faire le vide dans tout l'appareil, puis l'on introduisait le gaz sur lequel il s'agissait d'opérer, on faisait le vide de nouveau, on réintroduisait du gaz, et cela plusieurs fois de suite, jusqu'à ce que celui-ci fût arrivé à être suffisamment pur; on amenait ensuite le gaz à avoir dans le tube une pression bien déterminée, ce qui pouvait se faire facilement à cinq ou dix centièmes de millimètre près, soit en employant la pompe à mercure, soit avec la pompe pneumatique ordinaire, en réglant convenablement le jeu des robinets.

La communication avec les tuyaux de plomb étant fermée, on vise bien exactement le niveau du mercure, on ferme ensuite le robinet qui établit la communication entre le tube de verre et le manomètre, et l'on fait passer le courant après avoir aimanté l'électro-aimant. Dans le compartiment qui se trouve placé entre les deux pôles magnétiques, le jet lumineux est fortement condensé et repoussé contre la paroi du tube. Dans l'autre compartiment, l'effet, au moins en apparence, est presque nul, sauf la diminution d'éclat résultant de l'augmentation considérable de résistance qui se produit dans le compartiment soumis à l'aimantation, et, par conséquent, de la diminution d'intensité de

la décharge. On laisse agir le magnétisme pendant dix ou vingt secondes environ, puis on ferme le grand robinet de verre pendant que le courant se propage encore; à l'instant même le préparateur tourne l'interrupteur de la bobine de Ruhmkorff et arrête ainsi le courant. Enfin, on observe le manomètre pendant que l'on ouvre successivement le robinet qui sépare le premier compartiment du manomètre, puis le grand robinet de verre. En opérant ainsi, on trouve que le gaz renfermé dans le compartiment sur lequel l'aimant a agi, présente une augmentation de pression très-sensible, tandis que dans l'autre il s'est opéré un vide partiel équivalent. En observant le manomètre, on voit s'y produire une forte oscillation à l'instant où le robinet qui le met en communication avec le compartiment sur lequel l'aimant a agi est ouvert; le niveau du mercure s'abaisse de plusieurs centièmes de millimètre; puis, lorsqu'on ouvre le robinet de verre qui met en communication le second compartiment avec le premier et avec le manomètre, on observe une seconde oscillation en sens inverse de la première, et lorsque le mouvement du mercure a cessé, l'on voit que son niveau est revenu exactement à ce qu'il était avant l'expérience. Ainsi donc, sous l'action du magnétisme, une certaine quantité de gaz a passé du compartiment qui est en dehors de cette action dans celui qui y est soumis et a augmenté, par conséquent, la densité du gaz qui y est contenu.

Cet effet varie naturellement avec l'intensité de l'aimant, avec l'intensité du courant d'induction et avec la pression initiale du gaz sur lequel on opère. Il augmente évidemment avec l'intensité du magnétisme et avec l'intensité de la décharge; il augmente aussi très-notablement avec la densité initiale du gaz, pourvu que la décharge soit assez forte pour que son intensité ne soit pas trop affaiblie par cette augmentation de densité. Pour une intensité donnée du courant de la bobine d'induction et une distance déter-

minée des électrodes, il y a donc pour chaque gaz une pression à laquelle l'effet observé est maximum. Cette pression est la plus basse pour l'air, qui est le moins bon conducteur des trois gaz sur lesquels nous avons opéré, plus élevée pour l'acide carbonique et plus élevée encore pour l'hydrogène. Dans le grand tube à robinet de verre par exemple, et avec la bobine de Ruhmkorff de moyenne grandeur, les trois pressions correspondantes au maximum d'effet étaient de 7 à 8 millimètres pour l'air, de 10 à 12 millimètres pour l'acide carbonique, de 15 millimètres pour l'hydrogène. Un très-grand nombre d'expériences nous ont démontré que la condensation est la plus forte pour l'air, sensiblement moins forte déjà pour l'acide carbonique et très-faible pour l'hydrogène. Avec la bobine de Ruhmkorff de moyenne grandeur, nous avons obtenu pour la variation de force élastique, en ayant pour les trois gaz la même pression initiale de 8 millimètres :

Air.	Acide carbonique.	Hydrogène.
0,12 et 0,16 mm	0,08 et 0,12 mm	0,02 et 0,04 mm

Il était inutile, comme on peut le voir, de ramener dans chaque cas, comme nous l'avions d'abord fait, l'intensité du courant à être la même; car, lors même qu'on ne le fait pas, l'ordre dans lequel les trois gaz se rangent ne change pas, et le résultat est alors d'autant plus significatif que l'intensité du courant, qui est plus grande dans l'acide carbonique et dans l'hydrogène que dans l'air, devrait au contraire, si elle troublait les expériences, intervertir l'ordre des trois gaz.

Quand même les nombreuses expériences faites dans ces conditions-là ne nous laissaient aucun doute sur l'effet, variable d'un gaz à l'autre, que le magnétisme exerce sur un milieu raréfié traversé par la décharge électrique, nous avons désiré reprendre ces expériences et les répéter avec

une bobine de Ruhmkorff d'un très-fort modèle, qui nous permettait d'opérer à des pressions beaucoup plus élevées, en ayant un courant plus fort, et d'obtenir par cela même des effets beaucoup plus prononcés. Le tableau suivant renferme les résultats que nous avons obtenus dans cette nouvelle série d'expériences.

DIFFÉRENCES DE PRESSION OBSERVÉES.

	Air.	Acide carbonique.	Hydrogène.
	mm mm	mm mm	mm
à 8 mm	0,10 à 0,12	0,04 à 0,06	0,02
15	0,24 à 0,28	0,16	0,04
20	0,32 à 0,36	0,20	0,06

Ces chiffres se rapportent au cas où le compartiment dans lequel se trouve l'électrode négative est placé entre les deux pôles de l'aimant, l'autre étant placé en dehors de son action. Nos expériences ont montré que l'effet est beaucoup moindre dans le cas inverse. Lorsque l'aimant agissait sur la partie positive du jet, nous avons obtenu, pour cette variation de pression avec l'air à 20 millimètres, $0^{mm},16$ à $0^{mm},18$ au lieu de $0^{mm},32$.

Il résulte donc de ces expériences que l'action du magnétisme augmente d'une manière sensible la densité d'un milieu gazeux traversé par la décharge électrique dans la portion de ce milieu sur laquelle cette action s'exerce. Cet effet varie suivant les différents gaz : il est d'autant plus fort que le gaz est moins bon conducteur pour l'électricité. Il varie aussi suivant la portion du jet qui est soumise à l'action de l'aimant, étant maximum lorsque l'aimant agit sur la portion négative.

Nous nous bornons pour le moment à constater le fait sans nous hasarder encore à en donner l'interprétation; il peut provenir, soit d'une condensation réelle des molécules gazeuses opérée par le magnétisme, soit d'une différence de température entre la partie du jet qui est soumise à l'ac-

tion magnétique et celle qui ne l'est pas, soit de ces deux causes réunies. Nous nous proposons de reprendre l'examen de cette question dans l'étude que nous comptons faire de l'influence du magnétisme sur les effets calorifiques produits par le passage de la décharge électrique à travers les gaz raréfiés.

II. — *Action du magnétisme sur la conductibilité des gaz raréfiés quand la décharge électrique est dirigée transversalement à la ligne qui joint les pôles de l'électro-aimant, soit équatorialement.*

Pour étudier l'influence du magnétisme sur la résistance qu'un gaz raréfié oppose à la transmission de la décharge électrique, dans le cas où celle-ci s'accomplit suivant une direction perpendiculaire à la ligne des pôles de l'électro-aimant, nous avons employé un tube de verre cylindrique dont les dimensions étaient choisies de manière à ce que le jet électrique fût soumis sur toute sa longueur à l'action du magnétisme. Ce tube avait 20 centimètres de longueur et 35 millimètres de diamètre; il portait à ses extrémités deux montures en laiton, avec robinets et électrodes à boules, également en laiton; la distance entre les deux électrodes était égale au diamètre des fers doux de l'électro-aimant, savoir : à 9 centimètres. Ce cylindre de verre était disposé comme le grand tube à robinet de verre dans l'expérience précédente et communiquait, par des tuyaux de plomb, d'une part avec le manomètre, d'autre part avec la machine pneumatique.

Pour pouvoir comparer entre eux les trois différents gaz sur lesquels nous voulions opérer, il fallait les placer tous trois dans des conditions identiques, c'est-à-dire les amener à la même pression et les faire traverser par un courant de même intensité. Mais comme il n'était pas facile de disposer un rhéostat dans le circuit induit, nous avons ima-

giné de faire varier l'intensité du courant inducteur, et cela en y introduisant une plus ou moins grande longueur d'un fil mince d'argentane. L'intensité du courant induit traversant le gaz raréfié était mesurée à l'aide d'un galvanomètre très-sensible [1] et de l'appareil à sondes décrit par M. de la Rive dans ses recherches sur la décharge électrique dans les gaz raréfiés [2]. Enfin, comme la colonne gazeuse sur laquelle nous opérions était très-courte et ne suffisait pas, surtout dans le cas de l'hydrogène, pour éliminer le courant induit de faible tension donné par la bobine de Ruhmkorff, en même temps que le courant de forte tension de sens inverse, qui est celui dont on se sert dans l'expérience, nous introduisions dans le circuit induit un tube de Geissler cylindrique de 49 centimètres de longueur, de 30 millimètres de diamètre et renfermant de l'hydrogène raréfié.

Pour mesurer l'influence du magnétisme sur la conductibilité électrique d'un gaz raréfié traversé par le courant d'induction, nous amenions chacun des trois différents gaz sur lesquels nous opérions à une pression donnée, la même pour tous les trois; puis nous réglions l'intensité du courant inducteur de manière à avoir toujours dans chaque série d'expériences la même intensité du courant induit. Ayant ainsi au début de chaque expérience placé le gaz sur lequel nous opérions dans des conditions initiales identiques, nous aimantions, puis nous cherchions le degré de raréfaction auquel il fallait l'amener pour que, sous l'action du magnétisme, l'intensité du courant qui le traversait redevînt la même qu'avant l'aimantation. Cette méthode est plus sensible que celle qui consisterait simplement à mesurer la diminution que la déviation du galvanomètre

---

(1) Ce galvanomètre était disposé dans une pièce voisine assez loin de l'électro-aimant pour que son aiguille ne pût pas être influencée par lui.

(2) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XXVI, p. 177; juillet 1860.

subit lorsque le gaz raréfié est soumis à l'action du magnétisme. Cette déviation peut en effet, sous l'action du magnétisme, être amenée de 60 degrés ou plus à une déviation très-faible, de 6 à 8 degrés par exemple et même au-dessous, sur la valeur de laquelle il est très-facile de commettre une erreur. Il y a de plus un grand avantage à faire varier la pression, dont on peut obtenir une mesure très-précise, plutôt que l'intensité, qui ne peut pas être mesurée exactement par les déviations de l'aiguille du galvanomètre auxquelles elle n'est pas proportionnelle lorsque celles-ci dépassent 30 degrés.

Pour faire l'expérience, nous commencions par faire le vide dans tout le système, puis nous introduisions une première fois le gaz sec et pur sur lequel il s'agissait d'opérer; nous faisions le vide de nouveau, nous réintroduisions le gaz, et cela deux ou trois fois de suite, de manière à chasser les gaz étrangers. En réglant ensuite les robinets de la pompe pneumatique convenablement, nous arrivions à régulariser parfaitement le jeu de cette pompe, et nous obtenions de la sorte, avec une grande exactitude, le degré de raréfaction voulu, 30 millimètres par exemple. A l'instant où cette pression était atteinte on fermait le robinet du tube de verre, puis l'on réglait l'intensité du courant inducteur de façon à obtenir la déviation voulue au galvanomètre. Cela étant, on aimantait et l'on faisait le vide graduellement dans le tube, jusqu'à ce que la déviation du galvanomètre fût redevenue exactement ce qu'elle était auparavant. On interrompait alors de nouveau la communication du tube de verre avec la pompe, on vérifiait encore que le courant induit avait bien repris exactement son intensité initiale; enfin, on faisait la lecture au manomètre qui était resté tout le temps de l'expérieuce en communication avec le tube de verre.

Au bout d'un certain temps, et après les avoir répétées quelquefois, l'on arrive à faire ces expériences avec une

très-grande rapidité, tout en obtenant des résultats presque absolument concordants, pour un même gaz dans les mêmes conditions.

Nous avons exécuté plusieurs séries d'expériences comparatives avec l'air, l'hydrogène et l'acide carbonique aux pressions de 20, 30 et 40 millimètres; nous nous bornerons à donner les résultats de quelques-unes, toutes du reste ayant parfaitement concordé entre elles.

Air atmosphérique.		Hydrogène.	
Dév. du galv.	Pression.	Dév. du galv.	Pression.
	mm		mm
30° sans aimantation.	20	30° sans aimantation.	20
avec aimantation	6,64	avec aimantation	3,50
»	6,56	»	2,90
»	6,20	»	3,20
»	6,58	Moyenne....	3,20
Moyenne....	6,54		

On voit par ce tableau combien l'influence du magnétisme sur la conductibilité électrique d'un gaz traversé par le courant d'induction varie d'un gaz à l'autre. Les chiffres que nous venons de donner montrent que le magnétisme diminue beaucoup plus la conductibilité électrique de l'hydrogène que celle de l'air; cependant la contraction apparente du jet sous l'action du magnétisme est beaucoup moins forte dans l'hydrogène que dans l'air. On voit déjà par là que cette condensation du jet n'est pas la seule cause de cette augmentation de résistance et quelle n'est même probablement pas la cause prépondérante.

Voici les résultats obtenus dans une série que nous choisissons entre beaucoup d'autres que nous avons faites sur les trois gaz en question :

Pression initiale des trois gaz................ 30mm

Déviation constante du galvanomètre......... 30°

Pression sous l'action de l'aimantation :

	Hydrogène.	Acide carbonique.	Air.
	mm	mm	mm
	7,30	10,60	13,70
	7,60	10,42	13,34
	7,60	10,55	—
Moyenne.	7,50	10,52	13,52

Même résultat à 20 millimètres.

Pression initiale des trois gaz 20mm

Déviation constante du galvanomètre.......... 30°

Pression sous l'action de l'aimantation :

Hydrogène.	Acide carbonique.	Air.
2,45	3,20	6,72
2,55	3,30	6,52
2,80	—	6,50
2,60	3,25	6,58

Même effet enfin à 40 millimètres; seulement à cette pression nous n'avons pas pu obtenir de résultats bien réguliers pour l'air, la décharge y étant trop discontinue.

Pression initiale des deux gaz.................. 40mm

Déviation constante du galvanomètre........... 30°

Pression sous l'action de l'aimantation :

	Hydrogène.	Acide carbonique.
	13,54	16,00
	13,60	16,24
Moyenne.	13,57	16,12

On peut donc conclure de ces expériences multipliées que l'augmentation de résistance qui résulte pour un gaz de l'action du magnétisme, est d'autant plus considérable que la conductibilité électrique de ce gaz est plus grande. Nous avons vu, en effet, qu'elle est la plus considérable pour l'hydrogène qui a une très-grande conductibilité électrique,

moins grande pour l'acide carbonique qui est sensiblement moins conducteur, la plus faible enfin pour l'air atmosphérique qui présente une résistance propre beaucoup plus grande que les deux gaz précédents. Comme nous l'avons déjà remarqué, la compressibilité ne paraît jouer qu'un rôle très-secondaire, si tant est qu'elle en joue un, dans cet ordre de phénomènes.

III. — *Action du magnétisme sur le jet électrique dans le cas où celui-ci est dirigé suivant la ligne qui joint les pôles magnétiques, soit axialement.*

L'action du magnétisme sur le jet électrique varie naturellement beaucoup avec la position que ce jet occupe relativement aux pôles de l'électro-aimant. Divers physiciens se sont occupés de ce sujet et ont considéré dans leurs recherches les cas les plus variés, mais nous ne croyons pas que le cas simple qui fait l'objet de ce paragraphe et qui présente comme on le verra un grand intérêt, ait déjà été étudié d'une manière particulière.

Le tube dans lequel nous transmettions la décharge électrique devait pouvoir être introduit par chacune de ses deux extrémités dans l'ouverture cylindrique percée dans les deux pièces de fer doux de l'électro-aimant. L'appareil dont nous nous sommes servis dans cette série d'expériences consistait donc en un tube de verre étroit présentant 22 millimètres de diamètre intérieur et 40 centimètres de longueur; le jet avait 20 centimètres de longueur. Aux deux extrémités de ce tube étaient mastiquées les deux électrodes formées chacune d'une tige en laiton terminée par une boule également en laiton. L'une de ces électrodes se prolongeait au dehors en une longue tige en laiton aboutissant à l'extrémité de l'ouverture cylindrique du fer doux, l'autre en un tuyau de plomb très-étroit et flexible, qui, traversant l'ouverture cylindrique du second fer doux, mettait le tube

de verre en communication avec le manomètre et la pompe pneumatique. L'effet du magnétisme sur la décharge électrique disposée ainsi axialement varie avec l'écartement des pôles de l'électro-aimant. Le cas le plus favorable nous a paru être avec notre appareil celui où l'on avait une distance fixe de 10 centimètres entre les deux pôles, distance que nous avons maintenue dans toutes nos expériences. L'effet du magnétisme sur la résistance du gaz raréfié contenu dans le tube axial, aussi bien que sur l'apparence du jet électrique, varie également avec la position que les électrodes occupent par rapport aux pôles magnétiques; l'action du magnétisme sur la résistance atteint son maximum lorsque la boule servant d'électrode négative est au milieu de l'intervalle qui sépare les deux pôles magnétiques. L'influence du magnétisme sur la décharge axiale est très-faible aux pressions supérieures à 2 millimètres. L'aimantation apporte cependant déjà, dans ce cas, une modification sensible à l'apparence du jet; celui-ci, de discontinu et strié qu'il était, devient beaucoup plus continu; il n'est pas possible cependant de constater encore un changement appréciable dans la résistance. A partir de 2 millimètres l'effet est beaucoup plus prononcé, et ici il nous faut distinguer deux positions principales du tube.

Première position. — L'électrode négative se trouve au milieu de l'intervalle qui sépare les pôles magnétiques. Dès que l'on a amené le gaz à une pression inférieure à 2 millimètres, on observe, à l'instant où l'on aimante, une modification complète dans l'apparence de la décharge. L'extrémité du jet positif s'allonge en un dard qui s'applique contre la paroi du tube en se rapprochant de plus en plus de l'électrode négative, et finit, aux pressions les plus basses qu'on ait pu atteindre, par passer entre le tube et la boule négative pour se joindre en arrière de celle-ci à une gaîne bleue qui a remplacé l'auréole négative. Le changement apporté à la résistance est encore beaucoup

plus remarquable que la modification subie par l'apparence du jet : dans ce cas, en effet, contrairement à ce qui aurait lieu dans le cas de la décharge transversale, la conductibilité électrique du gaz traversé par le jet électrique est *augmentée* sous l'influence du magnétisme. A une pression de 1 millimètre, par exemple, le galvanomètre placé dans le courant dérivé, et qui donnait une déviation de 30 degrés lorsque l'électro-aimant n'agissait pas, marquait après l'aimantation 35 degrés dans le cas de l'air, 38 degrés dans le cas de l'acide carbonique, et 40 degrés dans le cas de l'hydrogène. On voit par là que la conductibilité électrique du gaz raréfié contenu dans le tube axial est notablement augmentée par l'aimantation. L'on constate en même temps que cet effet n'est point le même dans les différents gaz. Il est maximum dans l'hydrogène, et minimum dans l'air; l'ordre des trois gaz est le même ici que dans les expériences faites avec la décharge transversale. L'effet est d'autant plus marqué que la pression est plus faible : à une pression de $\frac{1}{2}$ millimètre nous avons vu la déviation du galvanomètre passer, par l'effet de l'aimantation, de 15 degrés à 26 degrés dans l'air, à 30 degrés dans l'acide carbonique, et à 38 degrés dans l'hydrogène; on voit que l'intensité du courant était plus que doublée dans l'hydrogène.

Deuxième position. — L'électrode négative est dans le voisinage immédiat de l'un des pôles magnétiques. La modification apportée dans ce cas à l'apparence du jet électrique est beaucoup plus remarquable que dans le cas précédent; à mesure que la pression diminue au-dessous de 2 millimètres l'enveloppe lumineuse qui entourait l'électrode négative s'allonge de plus en plus en empiétant sur l'espace obscur; aux pressions les plus basses que nous ayons pu atteindre, la partie négative du jet avait fini par former un tronc de cône très-allongé remplissant tout l'intervalle compris entre les deux électrodes, tandis que la partie positive avait été repoussée jusque dans l'intérieur du cy-

lindre de fer doux. Dans cette seconde position du tube l'augmentation observée dans la conductibilité du gaz raréfié est un peu moindre que celle que l'on obtient dans la première position. En déplaçant lentement le tube on peut lui faire prendre toutes les positions comprises entre les deux auxquelles nous nous sommes particulièremeut arrêtés. En partant de la seconde position on voit le cône lumineux négatif se raccourcir de plus en plus, puis céder la place au dard positif qui s'avance jusque derrière l'électrode négative. Le sens de l'aimantation est sans influence aussi bien sur l'augmentation de conductibilité que sur l'apparence du jet électrique.

M. de la Rive avait déjà signalé dans son travail sur le même sujet, que nous avons cité en tête de notre Mémoire, un cas spécial dans lequel l'action du magnétisme lui avait paru augmenter la conductibilité électrique du gaz, au lieu de la diminuer. Ce cas était celui où la décharge était transmise dans un tube en spirale placé d'une manière particulière entre les pôles de l'électro-aimant; mais il ne s'y était pas arrêté, renvoyant cette étude à un travail postérieur (1).

IV. — *Action du magnétisme sur le jet électrique dans le cas où ce jet éprouve un mouvement de rotation continu autour du pôle de l'électro-aimant.*

Le mouvement de rotation qu'éprouve le jet peut, ou s'opérer dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'aimant qui produit la rotation, — et c'est ce qui a lieu lorsque l'étincelle jaillit entre un anneau métallique perpendiculaire à l'axe de l'aimant et une électrode disposée en son centre sur la continuation de cet axe (2), — ou avoir lieu vertica-

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XXVII, p. 296; décembre 1866.

(2) Dans ces expériences l'aimant était disposé en colonne verticale, au lieu d'être en fer à cheval comme dans les précédentes.

lement autour de l'axe d'un petit cylindre de fer doux aimanté par son contact avec l'un des pôles d'un électro-aimant, et dont l'exirémité constituait l'une des électrodes.

Dans le premier cas, il n'y a aucune variation sensible de conductibilité dans le gaz, lorsque le jet est soumis à l'action du magnétisme et se met en mouvement par l'effet de cette action; cette conductibilité reste exactement ce qu'elle était quand le jet n'était pas soumis à l'influence de l'aimant et demeurait par conséquent en repos. Il en est de même quand, introduisant de la vapeur d'eau ou de la vapeur d'alcool dans le gaz raréfié, on obtient sous l'influence magnétique la division du jet, auparavant unique, en plusieurs jets semblables aux rayons d'une roue.

Avec la vapeur d'eau, le milieu est, au même degré de tension, plus conducteur qu'il ne l'était avec le gaz sec; avec la vapeur d'alcool, il l'est moins dans les mêmes conditions; mais ni avec l'une ni avec l'autre de ces deux vapeurs, pas plus qu'avec le gaz sec, le magnétisme, en déterminant la rotation du jet, n'influe sur la conductibilité électrique du milieu.

Il en est tout autrement lorsque le jet décrit, autour de la tige de fer doux aimantée, un cylindre dont l'axe est celui de cette tige. Dans ce cas, il y a une augmentation très-sensible de résistance à la conductibilité électrique quand le jet, au lieu d'être immobile, éprouve un mouvement de rotation par l'effet du magnétisme. Mais cette augmentation est sensiblement plus considérable quand c'est l'électricité positive qui part du sommet de la tige de fer doux que lorsque c'est la négative. Ainsi, dans le premier cas, nous avons vu la déviation du galvanomètre diminuer de 65 à 45 degrés, tandis que, dans le second cas, elle ne diminuait que de 65 à 55 degrés. Remarquons que, dans le cas où la diminution de la résistance est la plus grande, la rotation du jet semble s'accomplir plus difficilement dans les mêmes conditions d'intensité de la décharge électrique, d'intensité

du magnétisme, et de raréfaction du mileu gazeux qui est simplement l'air atmosphérique à 4 millimètres de pression; non-seulement la rotation est beaucoup moins rapide, mais le jet lui-même, au lieu de rester vertical, prend dans sa rotation une position inclinée qu'on observe déjà à un certain degré dans l'autre cas, mais qui est beaucoup plus prononcée dans celui où la conductibilité est le plus diminuée.

Il semblerait donc que cette diminution de conductibilité cerrespond à la position forcée que le jet électrique est obligé de prendre sous l'influence de l'aimantation, dans le cas où il serait naturellement vertical : tandis que, lorsqu'il est horizontal et qu'il tourne comme les aiguilles d'une montre, le magnétisme ne fait que lui imprimer un mouvement de rotation continu, sans altérer en rien sa forme, sa direction et son apparence.

CONCLUSIONS.

Il résulte des expériences décrites dans ce Mémoire :

1° Que l'action du magnétisme, quand elle ne s'exerce que sur une portion d'un jet électrique transmis à travers un gaz raréfié, détermine, dans cette portion, une augmentation de densité.

2° Que cette même action, quand elle s'exerce sur un jet électrique placé *équatorialement* entre les pôles d'un électro-aimant, produit dans le gaz raréfié dans lequel le jet se propage une *augmentaion* de résistance d'autant plus considérable que le gaz lui-même est plus conducteur.

3° Que cette même action détermine au contraire une *diminution* de résistance quand le jet est dirigé *axialement* entre les deux pôles magnétiques, cette diminution étant d'autant plus grande que le gaz lui-même est plus conducteur.

4° Que lorsque l'action du magnétisme consiste à im-

primer un mouvement continu de rotation au jet électrique, cette action est sans influence sur la résistance à la conductibilité, si la rotation s'opère dans un plan perpendiculaire à l'axe du cylindre de fer doux aimanté qui détermine la rotation, tandis qu'elle la diminue notablement si la rotation a lieu de manière que le jet électrique décrive un cylindre autour de l'axe de la tige.

5° Que ces différents effets ne paraissent pas pouvoir être attribués à des variations de densité produites sur le milieu gazeux par l'action du magnétisme, mais doivent trouver très-probablement leur explication dans les perturbations que cette action amène dans l'arrangement, soit la disposition des particules du gaz raréfié, nécessaire pour la propagation de l'électricité.

RECHERCHES SUR L'ILLUMINATION DES CORPS TRANSPARENTS;

Par M. A. LALLEMAND.

Lorsqu'on illumine par un faisceau de rayons solaires différents corps transparents, solides ou liquides, on observe des phénomènes variés qui dépendent de la nature de la substance employée. A ce point de vue, les corps peuvent se ranger sous trois catégories. Les uns n'ont pas de fluorescence appréciable et ne possèdent pas de pouvoir rotatoire; les seconds sont plus ou moins fluorescents, et comme les premiers n'exercent aucune déviation sur le plan de polarisation de la lumière incidente. Les derniers sont ceux qui ont un pouvoir rotatoire moléculaire, auquel vient s'ajouter souvent une fluorescence assez énergique. Je vais décrire d'abord les principaux phénomènes auxquels conduit l'observation immédiate, et j'exposerai ensuite le résultat des vérifications photométriques qui justifient les conclusions qu'il me semble permis d'en tirer.

Si l'on opère sur un liquide, il est contenu dans un large tube de verre fermé à ses deux extrémités par des glaces parallèles. Le tube, placé horizontalement dans une chambre obscure, reçoit dans la direction de son axe un faisceau de rayons solaires réfléchi par un miroir métallique et rendu légèrement convergent par une lentille achromatique à long foyer. Un prisme de Foucault, interposé au besoin sur le trajet du faisceau, sert à polariser la lumière dans un plan déterminé. Les solides diaphanes, taillés en cylindre ou prismes droits, peuvent être soumis à l'expérience dans les mêmes conditions que les liquides.

Substances non fluorescentes.

Supposons que le tube renferme soit de l'eau pure, soit tout autre liquide non fluorescent tel que la partie la plus volatile de l'essence de pétrole, c'est-à-dire de l'hydrure d'amyle, et qu'on opère d'abord avec de la lumière neutre, ou du moins ne possédant que la faible polarisation elliptique due à la réflexion des rayons solaires sur le miroir argenté. En regardant le tube dans une direction transversale, on constate que le liquide s'illumine; en visant au travers d'un analyseur bi-réfringent, un nicol par exemple, normalement à l'axe du faisceau et dans un plan quelconque passant par cet axe, on reconnaît que l'extinction est complète quand la section principale du prisme est parallèle à l'axe du tube, c'est-à-dire que la lumière émise par le liquide dans une direction quelconque normale à l'axe du faisceau est entièrement polarisée dans un plan passant par l'axe; en inclinant le nicol sur l'axe dans les deux sens, l'extinction n'est plus totale, la lumière est partiellement polarisée et d'autant moins que l'inclinaison est plus grande. Le résultat, du reste, ne change pas si l'on opère sur les rayons solaires directs, en supprimant toute réflexion préalable.

Lorsque la lumière incidente est polarisée par le prisme de Foucault dans un plan que je supposerai dorénavant horizontal, le phénomène change. A la simple inspection du tube, on reconnaît que l'illumination a une intensité variable : elle est maximum dans une direction horizontale; en regardant de haut en bas ou de bas en haut, l'obscurité est complète. On reproduit ainsi avec un milieu homogène, parfaitement transparent, l'expérience que M. Stockes a suggérée à M. Tyndall, dans ses recherches sur les condensations nuageuses que la lumière électrique détermine au sein d'un milieu raréfié renfermant des vapeurs décomposables. Mais la conclusion qu'on en peut déduire est bien différente : tandis que dans l'expérience de M. Tyndall, l'illumination peut être attribuée à un phénomène de réflexion sur des particules solides ou liquides extrêmement ténues, avec un milieu transparent et homogène, on ne saurait invoquer un phénomène de réflexion particulaire ; c'est une véritable propagation du mouvement vibratoire au sein de l'éther condensé du milieu réfringent qui a lieu dans toutes les directions, excepté dans la direction normale au plan de polarisation. On reconnaît d'ailleurs que la lumière émise est toujours *entièrement* polarisée dans un plan déterminé, et lorsqu'en particulier on donne à l'analyseur une direction horizontale quelconque, il est aisé de vérifier que le plan de polarisation primitif est encore celui de la lumière propagée transversalement.

Pour analyser le phénomène dans tous ses détails et en simplifier l'interprétation, il convient de modifier l'expérience de la manière suivante. Au lieu d'enfermer le liquide dans un tube cylindrique ou une cuve prismatique, on l'introduit dans un ballon de verre sphérique à mince paroi. Aux extrémités d'un même diamètre, le ballon est percé de deux ouvertures circulaires d'un à deux centimètres de diamètre sur lesquelles on mastique deux disques de glace mince bien parallèles. C'est au travers de ces deux disques

que passe le filet de lumière polarisée; on vise alors invariablement le centre du ballon au travers d'un tube noirci et suivant un diamètre quelconque. Le résultat de cette première épreuve, c'est qu'il y a lumière émise avec des intensités variables dans tous les sens, excepté suivant la direction verticale. Autour de cette direction, l'intensité va croissant avec l'inclinaison, et devient maximum quand le tube a atteint une position horizontale. Ce maximum lui-même est variable avec l'azimut dans lequel le tube se trouve situé, et d'autant plus grand que l'angle de cet azimut avec le vertical passant par l'axe du filet lumineux est lui-même plus petit.

En adaptant au tube mobile qui sert à la visée un nicol analyseur, on constate que la lumière émise dans une direction quelconque est toujours *entièrement* polarisée. Quel que soit l'azimut où le tube se trouve placé, l'extinction a toujours lieu quand la section principale de l'analyseur est normale à cet azimut, c'est-à-dire que le plan de polarisation de la lumière émise est constamment perpendiculaire au plan azimutal qui contient les rayons émergents.

Les deux expériences que je viens de décrire constituent d'abord une sorte de vérification expérimentale du lemme d'Huygens qu'on invoque en particulier dans l'explication des phénomènes de diffraction; elles conduisent aussi à modifier la manière dont on l'interprète pour expliquer tous les phénomènes relatifs à la propagation du mouvement lumineux. Les opinions admises jusqu'à ce jour sur cette question ont été savamment développées par Verdet dans les leçons que M. Levistal a recueillies et publiées. Conformément à l'opinion de Fresnel, Verdet admet que chaque point de l'onde primitive ne peut envoyer de mouvement qu'au delà du plan tangent à l'onde en ce point; par suite, l'onde élémentaire ne doit être regardée comme active que sur la moitié antérieure située au delà du plan

tangent mené par son centre à l'onde primitive, tandis que sur l'autre moitié le mouvement vibratoire doit être regardé comme nul. D'un autre coté, l'intensité du mouvement vibratoire sur la demi-onde antérieure diminue très-rapidement suivant une loi inconnue, à partir de son sommet. Cette dernière conclusion est une conséquence inévitable de toutes les expériences de diffraction ; mais en attribuant, comme je le fais, l'illumination des milieux très-réfringents à la propagation latérale du mouvement lumineux, on est conduit à admettre que l'onde élémentaire est active par tous les points de sa surface et que le mouvement vibratoire émané de chaque point de l'onde primitive se propage en arrière du plan tangent. Quelques expériences photométriques m'ont conduit à admettre qu'à partir d'une petite distance de la normale à l'onde primitive, l'intensité du mouvement vibratoire éprouve un affaiblissement rapide, pour conserver ensuite une valeur constante sur toute la surface de l'onde élémentaire. Cette hypothèse est celle que j'adopterai, tout en reconnaissant que, dans certains cas, l'expérience semble indiquer une diminution graduelle d'intensité à partir du sommet antérieur de l'onde élémentaire, jusqu'à son sommet postérieur. Quant à la réalité du mouvement vibratoire en arrière du plan tangent à l'onde lumineuse, elle était déjà démontrée par les phénomènes de diffraction antérieurs à l'écran diffringent que M. Knokenhauer a particulièrement étudiés.

Avant d'aller plus loin, il importe d'écarter l'opinion soutenue par M. Soret, qui attribue tous les phénomènes d'illumination que j'ai fait connaître à une réflexion sur des particules solides très-ténues, que les liquides tiennent inévitablement en suspension. Je reconnais, en effet, que les expériences de cette nature n'offrent d'autre difficulté que celle qu'on éprouve à obtenir des liquides bien purgés de poussières ou corpuscules de diverses natures, qui deviennent le siége d'une réflexion diffuse ou spéculaire, et

nuisent à la netteté du résultat. L'eau en particulier, dont l'illumination est faible, se purifie très-difficilement; il faut la distiller dans des conditions particulières, relier le vase où on la reçoit avec le réfrigérant, de manière à éviter toute communication immédiate avec l'air extérieur, et balayer d'avance tout l'appareil avec un courant de gaz ou de vapeur. Malgré ces précautions, on n'arrive pas toujours à une pureté absolue, les organismes ou débris d'organismes qui flottent dans l'atmosphère restent en suspension dans l'eau et dans les dissolutions salines aqueuses, et le repos ne suffit pas dans bien des cas, pour déterminer leur précipitation. Mais il n'en est pas de même des liquides organiques très-mobiles, tels que l'acétone, les alcools méthylique et éthylique, le sulfure de carbone, les carbures hydrogénés et surtout les hydrocarbures saturés qu'on retire de l'essence de pétrole, traitée préalablement par les acides azotique et sulfurique et rectifiée sur de la chaux vive. Les poussières organiques de l'atmosphère s'y dessèchent rapidement et se déposent ensuite avec facilité.

Pour lever tous les doutes qui pourraient subsister dans quelques esprits sur le rôle que jouent les poussières atmosphériques dans le phénomène de l'illumination, je ferai remarquer que l'acide sulfurique concentré, lorsqu'il vient d'être rectifié, s'illumine à la manière de l'eau pure; mais au bout de quelques jours, pour peu qu'il ait été mis en contact avec l'air, il prend une légère coloration, et l'illumination change de nature. Ce n'est plus cette traînée de lumière estompée, homogène, qu'on avait d'abord observée. A distance, l'illumination semble formée d'un amas de petits globules lumineux qui se détachent sur un fond moins éclairé. En observant de plus près, à l'aide d'une loupe, on s'aperçoit que l'illumination est due en partie à des stries fines et colorées de toutes les nuances prismatiques. Ici, le phénomène de l'illumination est évidemment

compliqué d'une réflexion sur les deux surfaces de minces filaments transparents et des couleurs d'interférence qui en sont la conséquence. Aussi l'acide sulfurique concentré, qui attaque et retient avec tant d'énergie les corpuscules atmosphériques, est-il éminemment propre à la purification de l'air et des gaz. L'acide sulfureux, desséché par l'acide sulfurique, en prenant la précaution de recouvrir l'extrémité du tube abducteur d'une toile métallique en fils de platine qui divise le gaz en bulles microscopiques, s'obtient ainsi parfaitement pur; et si on l'amène au fond d'un ballon dont le col a été préalablement étiré, on peut, quand le courant gazeux a été longtemps soutenu, liquéfier l'acide sulfureux, sceller immédiatement le ballon à la lampe, et obtenir de la sorte un liquide d'une pureté absolue, que les rayons illuminent néanmoins avec énergie. Dans ce cas, l'intervention des poussières atmosphériques ne saurait être invoquée, et le phénomène ne peut être attribué qu'à la propagation latérale du mouvement vibratoire. L'intensité de cette propagation est d'ailleurs déterminée par la densité de l'éther du milieu réfringent, et sans doute aussi par sa condensation autour de chaque molécule du corps.

Substances fluorescentes.

Cette opinion est rendue plus probable et en quelque sorte confirmée par les phénomènes plus complexes qu'offrent les liquides fluorescents. Je suppose qu'on soumette à l'action du faisceau polarisé une dissolution aqueuse d'esculine ou de sulfate de quinine, le liquide observé dans une direction verticale, s'illumine d'une teinte bleue uniforme dont l'intensité va décroissant depuis la face d'incidence jusqu'à l'extrémité du tube : cette lumière est neutre à l'analyseur. En visant horizontalement, l'illumination est bleue à l'origine du tube, et devient blanche vers l'extrémité opposée. Le nicol montre que cette lumière est

partiellement polarisée dans le plan primitif, et dans la position d'extinction laisse persister une teinte bleue identique à celle qu'on observe directement au même point en visant de haut en bas. L'analyseur permet ainsi d'arrêter toute la lumière résultant de la propagation latérale, et ne laisse passer que la lumière neutre engendrée par la fluorescence. Ce procédé offre un moyen commode d'isoler et d'analyser l'illumination due exclusivement à la fluorescence.

En faisant précéder, au contraire, le tube à l'expérience, d'une cuve renfermant une dissolution plus concentrée du même liquide, qui arrête tous les rayons excitateurs violets ou extra-violets, le liquide renfermé dans le tube se comporte comme l'eau pure ou tout autre liquide non fluorescent, et paraît complétement obscur dans le sens vertical. Une particularité qu'il importe de signaler, c'est que la lumière polarisée que j'attribue à la propagation latérale du mouvement lumineux, analysée au spectroscope, renferme, comme les rayons incidents, les raies principales du spectre solaire, tandis que la lumière fluorescente a un caractère particulier qui dépend de la substance employée. C'est ainsi qu'avec le verre ou l'azotate d'urane, on retrouve les bandes vertes caractéristiques signalées par MM. Stockes et Edmond Becquerel.

Ce mode d'analyse conduit d'ailleurs à cette conséquence, que la fluorescence est beaucoup plus commune dans les liquides qu'on ne l'avait supposé. Si elle n'a pas été remarquée dans un grand nombre de liquides et même de solides qui la possèdent, c'est que tous les rayons du spectre sont susceptibles, dans bien des cas, de provoquer le phénomène, et que la fluorescence, au lieu de se produire avec un maximum d'éclat et une couler propre au contact de la face d'incidence, se manifeste dans toute la masse du corps que la lumière traverse, et sans couleur propre bien tranchée.

Prenons comme exemple le sulfure de carbone, rectifié

sur de la chaux vive et mis en contact avec du cuivre réduit par l'hydrogène : il est alors parfaitement incolore, et, soumis à l'action des rayons polarisés, il s'illumine sur toute la longueur du tube, et dans toutes les directions, d'une teinte blanche légèrement bleuâtre. En visant horizontalement avec un polariscope, on y reconnaît encore la présence d'une certaine proportion de lumière polarisée, tandisque, dans le sens vertical, la lumière émise est neutre, entièrement due à la fluorescence, et l'analyse spectrale y révèle toutes les couleurs prismatiques et quelques-unes des raies du spectre solaire.

En opérant avec une lumière homogène, on reconnaît en effet que les rayons rouges, par exemple, excitent dans le sulfure carbonique une fluorescence rouge, et qu'en définitive les atomes de ce liquide vibrent à l'unisson de tous les rayons lumineux du spectre, excepté les rayons chimiques, qui, lorsqu'ils n'éprouvent pas une absorption spéciale, sont en général transformés en rayons faiblement lumineux de moindre réfrangibilité. La plupart des liquides, le verre et le cristal eux-mêmes sont à divers degrés fluorescents à la manière du sulfure de carbone, et je n'oserais pas affirmer qu'il existe un seul liquide transparent entièrement dépourvu de cette propriété.

Vérification expérimentale de l'hypothèse de Fresnel sur la direction du mouvement vibratoire dans un rayon de lumière naturelle ou polarisée.

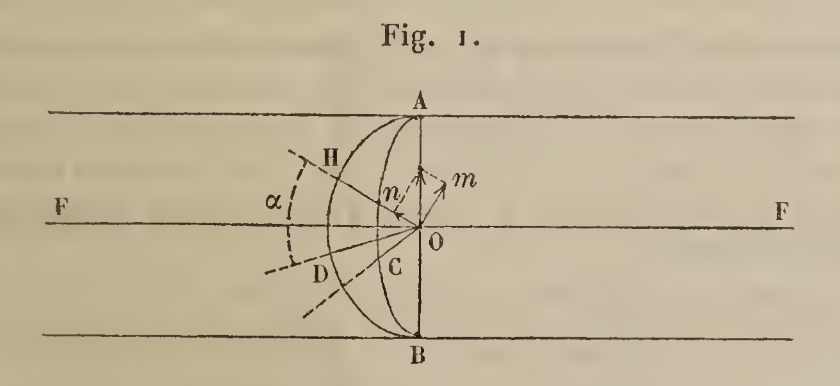
Revenons maintenant aux deux expériences fondamentales que j'ai décrites au début de ce Mémoire. La première, dans laquelle on voit la lumière naturelle propager normalement au faisceau incident des rayons complétement polarisés, et dans une direction oblique de la lumière partiellement polarisée, suffit à elle seule pour justifier les hypothèses de Fresnel, et démontre en même temps que

le mouvement vibratoire de l'éther est perpendiculaire au rayon dans la lumière naturelle, rectiligne et normal au plan de polarisation dans la lumière polarisée La seconde vient à l'appui de la première : elle démontre en effet qu'il n'y a pas de mouvement propagé dans une direction normale au plan de polarisation. Or Fresnel a conclu mathématiquement de la non-interférence des rayons polarisés à angle droit, que dans les rayons de cette nature la vibration était rectiligne et normale au plan, ou dirigée suivant le plan de polarisation. Mais les lois expérimentales de la polarisation n'ont pas permis de décider l'importante question de savoir si la vibration est parallèle ou perpendiculaire. Les phénomènes d'illumination montrent que la seconde hypothèse est seule admissible ; les vibrations éthérées ne se propagent pas normalement au plan, ou du moins ne peuvent exciter dans cette direction que des ondes longitudinales analogues aux ondes aériennes, lesquelles ne déterminent aucun effet lumineux.

En partant de cette donnée, on explique très-simplement les variations d'intensité et la direction variable du plan de polarisation de la lumière émise, tandis que ces effets si complexes ne sauraient se concilier avec l'hypothèse d'une réflexion particulaire.

Soient F le faisceau cylindrique des rayons solaires polarisés dans un plan horizontal (*fig.* 1), O le centre du bal-

Fig. 1.



lon sphérique illuminé, ACB la section droite du cylindre, et ADB une section oblique faisant avec la première un

angle $COD = \omega$. Supposons que OH, contenu dans cet azimut oblique, représente la ligne de visée et fasse avec sa projection horizontale OD un angle $HOD = \alpha$. Une vitesse de vibration dirigée suivant OA admet deux composantes : l'une ON, dirigée suivant OH, ne produit dans cette direction aucun effet lumineux; l'autre OM, perpendiculaire à ON, engendrera un rayon polarisé dans un plan normal à l'azimut ABD, conformément à l'expérience.

Pour calculer l'intensité de la lumière émise suivant OH, il suffit de remarquer qu'elle est proportionnelle au carré de la vitesse composante OM, ainsi qu'à la profondeur OH du faisceau lumineux, en supposant que ce faisceau ait un diamètre très-petit, relativement à la distance à laquelle se trouve l'observateur [1]. Elle s'exprimera donc par $k.\overline{OH}.\cos^2\alpha$, en représentant par k un coefficient variable avec le corps soumis à l'expérience, et si l'on prend comme unité la vitesse de vibration verticale et le demi-diamètre OA du faisceau lumineux.

Or OH représente le diamètre variable d'une ellipse dont l'équation est

$$x^2\cos^2\omega + y^2 = 1,$$

d'ou l'on déduit aisément

$$\frac{1}{\overline{OH}^2} = 1 - \cos^2\alpha\sin^2\omega;$$

[1] Soient en effet b la distance de l'œil à l'axe du filet lumineux, δ le demi-diamètre du filet suivant la ligne de visée et x la distance d'un point lumineux de ce diamètre à l'axe du faisceau; en admettant que la quantité de lumière envoyée à l'œil par les divers points de ce diamètre est la somme arithmétique des éclairements de chacun d'eux, elle sera proportionnelle à l'expression suivante :

$$\int_{-\delta}^{+\delta}\frac{dx}{(b+x)^2} = \frac{2\delta}{b^2-\delta^2};$$

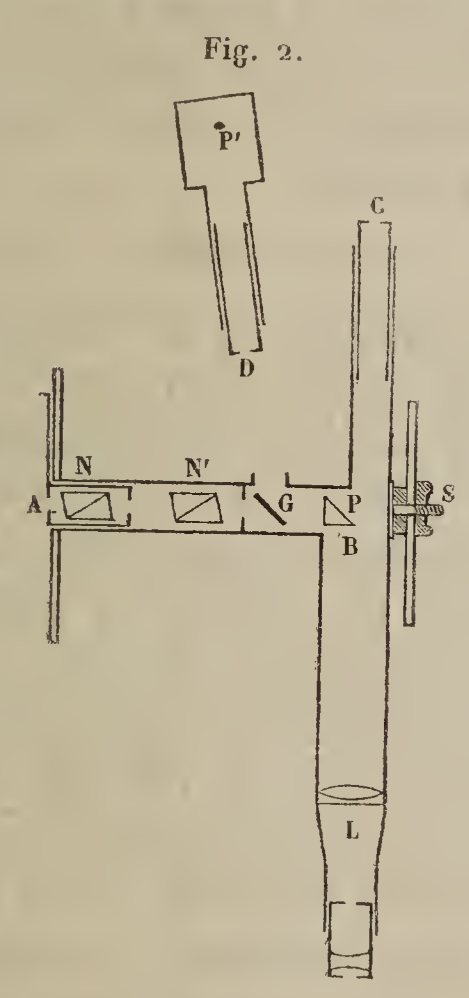
d'où il suit que si δ est une fraction suffisamment petite de b, cette intégrale définie est sensiblement proportionnelle à δ, c'est-à-dire au diamètre du filet lumineux.

l'intensité du rayon propagé dans la direction OH sera par conséquent

$$I = \frac{k \cos^2 \alpha}{\sqrt{1 - \cos^2 \alpha \sin^2 \omega}}.$$

L'appareil photométrique, dont j'ai fait usage pour vérifier cette formule est fondé sur la méthode indiquée par Arago, et ne diffère que par quelques dispositions spéciales des appareils analogues imaginés par MM. Bernard et Edmond Becquerel; il se compose d'un tube coudé ABCL (*fig.* 2); la partie AB porte deux nicols, l'un N mobile au

Fig. 2.



centre d'un cercle gradué et l'autre N' reste fixe pendant l'expérience; en P est un prisme à réflexion totale; une lampe à modérateur, placée à distance dans une boîte noircie, envoie de la lumière qui, après avoir traversé un diaphragme rectangulaire ou semi-circulaire et les deux nicols, est réfléchie par le prisme P et donne, à l'aide d'une

petite lunette de Galilée L, une image nette du diaphragme. Le tube BC est dirigé vers le centre du ballon sphérique contenant le liquide illuminé et porte aussi à son extrémité un diaphragme semblable à celui qui précède le nicol mobile. Derrière une petite fenêtre que porte le tube AB est une petite glace G non étamée et mobile en tout sens. Le photomètre est porté sur un pied vertical, et pivote en S au centre d'un cercle gradué, de manière à donner au tube CL toutes les inclinaisons possibles; la lunette de Galilée peut être au besoin supprimée, et j'ai souvent trouvé avantage à viser à l'œil nu les deux diaphragmes.

Supposons d'abord que le photomètre soit dirigé normalement au faisceau lumineux : dans ce cas, $\omega = 0$ et la formule précédente se réduit à

$$I = k \cos^2 \alpha,$$

c'est-à-dire que l'intensité de la lumière émise variera comme le carré du cosinus de l'angle que fait le rayon émergent avec sa projection horizontale. La vérification photométrique est alors des plus simples. On fait coïncider les sections principales des deux nicols, et le photomètre ayant une direction horizontale, on tourne le polariseur de 90 degrés, de manière à ne recevoir, suivant CL, que la petite quantité de lumière neutre fluorescente que la substance illuminée peut émettre. On dispose alors, en avant de la glace G, une petite lampe à essence de pétrole P′ placée au fond d'un large tube, muni d'un diaphragme D semblable aux diaphragmes C et A. Des verres ou des auges à liquides colorés, placés devant le diaphragme D, permettent d'établir l'égalité des teintes, condition indispensable pour juger avec le plus de précision possible de l'égalité des lumières, et à laquelle j'ai toujours satisfait.

Quand cette condition est réalisée et que la lumière due à la fluorescence est équilibrée par un éclairement égal, le polariseur est ramené à la position première, c'est-à-dire

que le plan de polarisation des rayons incidents est de nouveau rendu horizontal ; l'œil reçoit ainsi, au travers du diaphragme C, la somme des deux lumières neutre et polarisée qui constituent l'illumination ; la lampe placée au devant du nicol mobile intervient alors pour établir l'égalité, et l'œil voit, au travers de la lunette juxtaposée, d'un côté l'image illuminée du diaphragme C, et de l'autre les images superposées des deux diaphragmes D et A. Cette superposition s'établit aisément à l'aide des mouvements qu'on peut donner au prisme P et à la glace G. L'égalité des deux images étant établie pour le maximum d'illumination, il n'est pas nécessaire, pour effectuer la vérification, de déplacer le photomètre ; il suffit de tourner le polariseur d'un certain angle α, et pour maintenir l'égalité des lumières, le nicol mobile devra être dévié d'un angle égal, si la loi du cosinus signalée plus haut est exacte. C'est ce que j'ai toujours vérifié avec toute la précision que comporte ce genre de mesures, aussi bien sur le verre et le cristal que sur différents liquides, qu'il suffit dans ce cas de placer dans des auges rectangulaires. Lorsque l'égalité des lumières est bien établie au départ, elle se maintient pour des rotations égales quelconques du polariseur et du nicol photométrique ; il importe d'ailleurs d'opérer par un ciel très-pur et vers le milieu du jour, pour écarter toute influence due à la variation d'intensité des rayons solaires. Voici quelques nombres obtenus avec un prisme de cristal dont l'illumination était vive et la fluorescence faible.

Rotation du polariseur...	$15^{\circ}.00'$	$30^{\circ}.00'$	$45^{\circ}.00'$	$60^{\circ}.00'$	$75^{\circ}.00'$
Rotation du prisme photométrique............	14.38	30.25	44.16	59.40	74.22

J'ai cherché aussi à vérifier la formule générale d'intensité établie plus haut en plaçant le liquide dans un ballon sphérique portant deux disques de glace parallèles ; il faut alors disposer le photomètre et ses accessoires, sur une

tablette mobile autour de la verticale passant par le centre du matras qui contient le liquide illuminé, de manière à mesurer l'angle ω. L'inclinaison donnée à l'axe CL du photomètre se mesure sur le cercle qui lui sert de support, et représente α.

Considérons d'abord le cas où, le photomètre conservant une direction horizontale, ω seul varie; la formule d'intensité se réduit à

$$I = \frac{k}{\cos\omega}.$$

Les sections principales des deux nicols photométriques étant parallèles, si l'on établit l'égalité des lumières lorsque le photomètre vise dans l'azimut ω, l'intensité de l'illumination va diminuer, lorsqu'on ramènera l'instrument dans l'azimut normal au faisceau lumineux; et pour maintenir l'égalité, il faudra dévier le nicol mobile d'un angle x tel, que $\cos^2 x = \cos\omega$.

Je choisis, parmi les différentes épreuves que j'ai effectuées, les nombres suivants obtenus avec de l'hydrure d'hexyle très-pur :

	Trouvé.	Calculé.	
$\omega = 30^\circ$	$x = 21^\circ.28'$	$x = 22^\circ.\ 8'$	$21^\circ.\ 6'$
45	32.46	33.24	32.54
60	45.00	46.4	44.00

Les deux valeurs de x correspondantes à une même valeur de ω sont relatives à deux inclinaisons égales et symétriques par rapport à l'azimut normal au faisceau; la première valeur est celle qui a été obtenue en inclinant le photomètre du côté du faisceau émergent, et la seconde, toujours un peu plus faible que la première, surtout pour les plus grandes valeurs de ω, est celle qui correspond à une inclinaison égale et symétrique du côté du faisceau incident. Avec quelques liquides, tels que le collodion, qui s'illuminent

vivement, j'ai obtenu souvent des différences plus considérables, que j'attribue à un défaut de limpidité du liquide qui peut tenir en supension quelques particules solides, mais qui tiendrait peut-être aussi, comme je l'ai déjà fait remarquer, à ce que la propagation du mouvement vibratoire en arrière de l'onde incidente éprouve une résistance plus grande que dans la direction opposée.

Mais si l'on se borne à comparer les intensités dans un même azimut oblique, ω restant invariable, tandis que α seul varie, la formule se vérifie avec plus d'exactitude. Dans ce cas, pour la rendre calculable par logarithmes, on a recours à un angle auxiliaire en posant

$$\cos\alpha \sin\omega = \cos\varphi,$$

d'où

$$\mathrm{I} = \frac{k \cos^2 \alpha}{\sin\varphi}.$$

Le photomètre visant au centre du ballon illuminé dans une direction horizontale, on établit l'égalité des lumières et en inclinant ensuite le photomètre d'un angle α, l'intensité doit diminuer dans le rapport de $\frac{1}{\cos\omega}$ à $\frac{\cos^2\alpha}{\sin\varphi}$, et pour rétablir l'égalité, il suffit de dévier le nicol du photomètre d'un angle x déterminé par la relation

$$\cos^2 x = \frac{\cos\omega \cos^2\alpha}{\sin\varphi}.$$

Voici le résultat d'une expérience exécutée sur le collodion dans l'azimut de 45 degrés, d'où

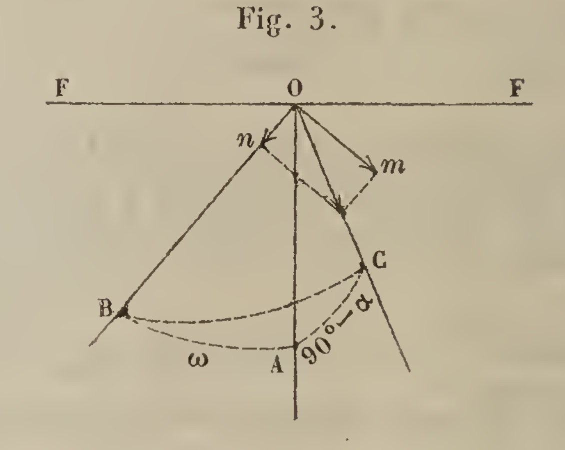
$$\omega = 45^\circ.$$

		Calculé.	Trouvé.
$\alpha = 30^\circ$	$\varphi = 52^\circ.14'$	$x = 35^\circ.00'$	$x = 34^\circ.34'$
45	60.00	50.17	51.6
60	69.18	64.14	63.44

Ce mode de vérification, qui exige le déplacement du photomètre, est peu commode et nécessite une manœuvre laborieuse; pour équilibrer exactement dans toutes les positions de l'instrument la lumière fluorescente qui est variable avec la profondeur du filet lumineux, il est indispensable alors de placer, en arrière du diaphragme C, un troisième nicol mobile qui offre l'inconvénient d'affaiblir l'illumination; aussi n'ai-je pas multiplié les essais de cette nature, et j'ai préféré conserver au photomètre, dans chaque azimut, la direction horizontale, et déterminer une variation d'intensité dans cette direction par la rotation du polariseur. L'intensité de l'illumination suivant cette direction invariable se calcule, dans ce cas, de la manière suivante.

Soient OF (*fig.* 3) l'axe du filet lumineux, O le centre de

Fig. 3.



la sphère illuminée, OB la ligne divisée faisant un angle ω avec la trace horizontale OA de l'azimut normal au faisceau, OC une ligne située dans cet azimut et faisant avec OA l'angle COA $= 90^\circ - \alpha$. Si le plan de polarisation de la lumière incidente, supposé d'abord horizontal, est dévié d'un angle α, il est évident que OC représentera la direction du mouvement vibratoire au point O. Une vitesse de vibration suivant cette direction admet deux composantes, l'une ON qui ne produira dans la direction OB aucun effet lumineux, l'autre OM perpendiculaire à OB qui sera seule efficace.

L'intensité lumineuse suivant OB sera proportionnelle au carré de cette composante OM, et aura évidemment pour valeur

$$I = \frac{k \sin^2 COB}{\cos\omega}.$$

Posons $COB = \beta$, on voit que β est l'hypoténuse d'un triangle sphérique rectangle, dont ω et $\frac{\pi}{2} - \alpha$ sont les deux autres côtés ; d'où

$$\cos\beta = \cos\omega \sin\alpha,$$

et, par suite, l'expression de l'intensité sera

$$I = \frac{k(1 - \cos^2\omega \sin^2\alpha)}{\cos\omega}.$$

Posons $\alpha = 0$, elle se réduit à $\frac{k}{\cos\omega}$, valeur déjà trouvée. Pour $\alpha = 90°$, elle devient

$$I = \frac{k \sin^2\omega}{\cos\omega}.$$

Qu'on établisse l'égalité photométrique lorsque $\alpha = 0$ et qu'on fasse ensuite tourner le polariseur de 90 degrés, l'intensité de l'illumination est diminuée dans le rapport de 1 à $\sin^2\omega$, et pour rétablir l'égalité il faudra dévier le nicol mobile de l'angle complémentaire $(90° - \omega)$.

En général, si la rotation du polariseur est un angle quelconque α, l'intensité diminue dans le rapport de 1 à $\sin^2\beta$, et l'égalité des éclairements est rétablie lorsque le prisme photométrique est dévié d'un angle x tel, que $\cos^2 x = \sin^2\beta$; d'où $x = 90° - \beta$. J'ai exécuté un grand nombre de déterminations par cette nouvelle méthode, et obtenu des résultats suffisamment précis. Je transcris ici quelques nombres obtenus avec l'hydrure d'heptyle bouillant à 95 degrés, et en opérant dans un azimut incliné sur le faisceau lumineux émergent.

Première série. $\omega = 30^\circ$.

	Calculé.	Trouvé.
$\alpha = 20^\circ$	$x = 17^\circ.13'.40''$	$16^\circ.22'$
40	30.49.30	29.18
60	48.35.20	49. 4
80	58.31.30	57.14
90	60.00.00	60.28

Deuxième série. $\omega = 45^\circ$.

	Calculé.	Trouvé.
$\alpha = 20^\circ$	$x = 14^\circ.00'.00''$	$12^\circ.54'$
40	27. 2.00	26.12
60	37.45.40	37. 2
80	44.08.10	43.10
90	45.00.00	44.00

Troisième série. $\omega = 60^\circ$.

	Calculé.	Trouvé.
$\alpha = 20^\circ$	$x = 9^\circ.50'.50''$	$8^\circ.36'$
40	18.44.50	17.22
60	25.39.30	24.40
80	29.30.00	28.04
90	30.00.00	29.10

En procédant comme je viens de l'indiquer, le plan de polarisation de la lumière émise change à chaque nouvelle déviation du polariseur, et tandis que, pour $\alpha = 0$ il est horizontal, il devient vertical lorsque $\alpha = 90^\circ$. Pour une autre valeur de α, la rotation du plan de polarisation est représentée par le complément de l'angle B du triangle sphérique ABC. La valeur de cet angle se détermine par la relation

$$\tan(90^\circ - B) = \tan\alpha \sin\omega.$$

La déviation observée s'accorde très-exactement avec cette formule, et c'est une nouvelle vérification qui s'ajoute aux précédentes pour justifier l'explication que je donne du phénomène de l'illumination.

Voici quelques déterminations obtenues avec du collodion et de l'alcool ordinaire

$\omega = 30°$.

		Collodion.		Alcool.
		Calculé.	Trouvé.	
$\alpha = 20°$	$90° - B =$	10°.18′50″	9°.18′	9°.04′
40		22.45.40	21.56	22.00
60		40.53.40	40.06	39.50
80		70.34.30	69.16	68.56

$\omega = 60°$.

		Collodion.		Alcool.
		Calculé.	Trouvé.	
$\alpha = 20°$	$90° - B =$	17°.29′.45″	17°.10′	16°.44′
40		36.00.20	36.52	35.12
60		56.18.35	55.50	55.30
80		78.29.30	77.14	78.02

Illumination des substances solides.

Les solides transparents homogènes, tels que le verre et le cristal, se comportent comme les liquides et s'illuminent avec énergie dans le plan de polarisation, tandis que, dans une direction normale à ce plan, on observe une teinte neutre, le plus souvent colorée en jaune-verdâtre. Lorsqu'on opère avec un faisceau concentré par une lentille de quartz taillée parallèlement à l'axe optique et dont la section principale coïncide avec celle du polariseur, les premières couches ont une teinte bleue comparable à celle d'une solution d'esculine, qui est due à l'action excitatrice des rayons

ultra-violets. Cette fluorescence bleue est surtout très-vive avec certains échantillons de crown, comme on l'observe du reste dans un grand nombre de tubes de Geissler. Le crown à base de potasse présente de grandes différences au point de vue de la fluorescence et de l'illumination latérale. Un prisme de fabrication ancienne, qui renfermait de nombreuses stries et dont la densité était 2,46, s'illuminait médiocrement, et sa fluorescence était à peine sensible. Un autre prisme d'origine récente, dont la densité était 2,563, avait une fluorescence verdâtre très-vive, et une illumination latérale relativement assez faible. Il ne serait pas impossible qu'à la longue, sous l'influence de la lumière, l'illumination et la fluorescence du verre éprouvent des changements appréciables.

Le flint rayonne avec beaucoup plus d'intensité que le crown dans le plan de polarisation. La traînée lumineuse est blanche, et l'on y distingue très-nettement toutes les raies du spectre solaire. La lumière fluorescente y est variable de couleur, ordinairement jaunâtre, et dans quelques variétés de flint lourd d'une teinte rouge-brique peu intense. Ce qu'il importe de remarquer, c'est que le faisceau lumineux qui traverse un prisme de verre ou de cristal, y fait apparaître de très-petites bulles d'air invisibles, même à l'aide d'une loupe, à la lumière diffuse; elles donnent naissance à un jet de lumière qui se distingue très-nettement de l'illumination générale qu'on ne saurait leur attribuer.

Parmi les substances cristallisées sur lesquelles j'ai pu faire des observations, le spath fluor incolore et transparent se comporte comme le verre, avec cette différence que la traînée de lumière fluorescente est d'un beau violet. Le sel gemme et le spath d'Islande ne s'illuminent pas d'une manière sensible sur le trajet du faisceau lumineux. On sait pourtant, d'après les travaux de M. Edmond Becquerel, que ces substances sont phosphorescentes et qu'elles donnent au phosphoroscope une lueur orangée; mais c'est

alors une illumination générale que la lumière excite dans toute la masse, et qui n'est pas sensiblement plus vive sur le trajet des rayons qu'en tout autre point. Quant à l'illumination par propagation directe du mouvement vibratoire, elle n'est pas appréciable. Il faut remarquer, en effet, que ces deux substances sont très-perméables à toutes sortes de radiations, et qu'il existe pour chaque corps transparent et pour chacune des radiations simples, un coefficient d'illumination complémentaire du coefficient de transmission.

C'est là une conséquence de mes recherches qu'il faut signaler. Lorsqu'un milieu diaphane n'a pas de fluorescence sensible, l'absorption partielle d'une radiation simple par une épaisseur déterminée de ce milieu, résulte de la propagation latérale du mouvement vibratoire qui lui correspond; on s'explique alors la fonction exponentielle par laquelle on représente la quantité de lumière transmise, et que les expériences de MM. Jamin et Masson ont justifiée. Lorsqu'une fluorescence énergique vient s'ajouter à l'illumination par propagation directe, le phénomène de l'absorption se complique, et il est évident que, pour certaines radiations, la loi de l'absorption telle qu'elle est formulée devient inexacte et n'a plus qu'une valeur approximative; il ne faut donc pas s'étonner que le sel gemme et le spath d'Islande aient un coefficient d'illumination extrêmement faible; il en est de même pour le cristal de roche.

Illumination chromatique.

Lorsque le faisceau lumineux traverse le quartz dans une direction quelconque, sa trace est invisible dans l'intérieur du cristal, et, lorsqu'elle apparaît, ce n'est que pour trahir un défaut d'homogénéité, des failles cristallines sur lesquelles s'opère une réflexion spéculaire. C'est ce qu'on observe dans le quartz enfumé, en apparence le plus homogène, où il m'a été impossible, à cause de cette circon-

stance, de reconnaître une illumination bien prononcée. Lorsque le filet lumineux traverse un prisme de quartz hyalin suivant son axe optique, la rotation du plan de polarisation, variable pour chaque couleur simple, devrait développer sur une très-faible épaisseur cette coloration prismatique latérale que présentent, comme nous le verrons bientôt, tous les liquides doués du pouvoir rotatoire; on n'observe pourtant rien de semblable. Le quartz est avec le sel gemme la substance transparente par excellence, et en même temps que son coefficient d'illumination est extrêmement faible, sa fluorescence est nulle.

Mais s'il est impossible de manifester directement sur le quartz, par le fait de l'illumination, la rotation du plan de polarisation, on y réussit aisément en l'associant à une substance non fluorescente et dont le coefficient d'illumination soit très-élevé. Le collodion non ioduré, incolore et bien transparent, est précieux pour cette expérience; lorsqu'une auge cylindrique, remplie de ce liquide, est vivement illuminée par le faisceau polarisé horizontalement, et que dans la direction verticale, il est obscur, il suffit d'interposer sur le trajet du rayon une lame de quartz perpendiculaire à l'axe, pour voir apparaître aussitôt la lumière dans cette direction. Si le faisceau incident est homogène, la bande horizontale qui offre le maximum d'illumination se déplace de haut en bas ou de bas en haut, suivant que le quartz est droit ou gauche. Le déplacement angulaire est d'ailleurs égal à la rotation qu'il faudrait imprimer à un analyseur biréfringent, placé sur le trajet du faisceau émergent, pour éteindre l'une des deux images. Avec la lumière blanche et un quartz qui donnerait à l'image effacée de l'analyseur la teinte rouge, on voit dans la direction verticale apparaître une illumination de même nuance, tandis que, dans la direction horizontale, l'illumination blanche est remplacée par une bande colorée de la teinte verte complémentaire. Entre ces posi-

tions extrêmes, le cylindre de collodion présente toutes les nuances intermédiaires, indiquant par leur ordre de succession le sens de la rotation. Cette expérienc réussit bien avec un grand nombre de substances autres que le collodion. Je citerai l'alcool absolu, une solution aqueusee concentrée d'azotate d'argent ou de mercure, une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone, le protochlorure de phosphore, le bichlorure de carbone, etc.

En disposant sur le trajet du rayon émergent un nicol analyseur suivi d'un prisme à réflexion totale, j'ai pu comparer simultanément la teinte de l'image que donne l'analyseur dont la section principale a été déviée d'un certain angle, et celle que présente le collodion dans le méridien correspondant; on reconnaît alors que dans tous les cas ces deux teintes sont identiques. C'est la confirmation la plus rigoureuse des conclusions théoriques que j'ai formulées précédemment. Si, en effet, l'intensité de la lumière émise normalement au faisceau varie proportionnellement au carré du cosinus de l'angle que fait la ligne de visée avec le plan de polarisation du rayon incident, les formules de Biot qui servent à calculer, d'après la règle de Newton, la composition des teintes de l'une des deux images de l'analyseur biréfringent s'appliquent rigoureusement à la détermination des nuances successives que présente le collodion entre deux méridiens rectangulaires. Une petite auge cylindrique contenant un liquide non fluorescent ou bien un cylindre de flint pesant fonctionnent dès lors comme un véritable analyseur, et peuvent, comme lui, mettre en évidence le pouvoir rotatoire du cristal de roche ou de toute autre substance douée de la même propriété.

Illumination des liquides à pouvoir rotatoire.

Les phénomènes que je viens d'analyser laissent pressentir les curieux effets qu'offrent les liquides doués du

pouvoir rotatoire, quand on les soumet à l'action du faisceau polarisé. Prenons un tube de 70 à 80 centimètres de longueur, rempli d'une solution concentrée de sucre de canne et qu'il soit d'abord illuminé avec une lumière rouge homogène; la solution n'ayant pas de fluorescence bien sensible, si l'on regarde le tube verticalement dans le voisinage de l'incidenec il paraît obscur. Dans une direction horizontale, au contraire, il émet une vive lumière; jusque-là, le phénomène est conforme à celui que présentent tous les liquides peu fluorescents. Mais en s'éloignant de la face d'incidence, on remarque qu'il faut tourner autour du tube, de gauche à droite, et viser dans une direction de plus en plus inclinée, pour apercevoir la bande illuminée. En traçant sur le tube la direction moyenne de cette bande, il est aisé de vérifier que cette ligne courbe est une hélice dont le pas est justement représenté par la longueur de la colonne du liquide actif, qui ferait tourner le plan de polarisation de la lumière incidente de 360 degrés. La longueur du pas diminue quand la réfrangibilité de la lumière augmente, suivant la loi approximative donnée par Biot. Pour rendre la vérification plus précise, il vaut mieux, comme je l'ai fait plusieurs fois avec des dissolutions à divers degrés de concentration, mesurer directement le pouvoir rotatoire de la dissolution par le procédé usuel, et en conclure la longueur du pas de l'hélice, qu'on peut alors tracer d'avance sur le tube dans lequel on observe l'illumination. J'ai constaté ainsi que le maximum d'éclat coïncide invariablement avec la ligne héliçoïdale déjà marquée. La longueur du tube sur laquelle cette coïncidence s'observe est d'ailleurs limitée par celle où le faisceau lumineux légèrement convergent peut être regardé comme ayant un diamètre sensiblement constant.

Avec la lumière blanche, l'effet se complique; toutes les hélices lumineuses correspondantes aux divers rayons simples qui la composent se superposent à l'origine du

tube et donnent de la lumière blanche; mais elles se séparent bientôt et produisent une illumination latérale prismatique de l'effet le plus curieux. Si l'on dirige le rayon visuel de gauche à droite, autour d'une section déterminée du tube, on voit les teintes mixtes se succéder dans l'ordre de réfrangibilité; en regardant, au contraire, dans la direction d'une génératrice du cylindre et en allant de l'origine du tube à son extrémité, on observe la même succession de nuances prismatiques. Le calcul d'une teinte mixte en un point déterminé du tube s'obtiendrait encore aisément à l'aide des sommations de Biot et de la règle de Newton; mais cette nouvelle vérification n'ajouterait rien à celle beaucoup plus nette que j'ai indiquée dans le paragraphe précédent, et je ne l'ai pas tentée. Malgré les prévisions théoriques qui indiquaient cette coloration transversale du liquide actif, on est surpris de voir le faisceau émergent du tube entièrement incolore, tandis que ses parois brillent des plus vives couleurs, changeantes avec le plan méridien suivant lequel on regarde. En supprimant le polariseur, cette illumination prismatique, qui donne au tube les reflets de l'opale, disparaît instantanément. L'essence de térébenthine se comporte comme le sirop de sucre de canne, avec cette différence que la rotation *visible* du plan de polarisation s'opère de droite à gauche, et que l'illumination latérale, qui, dans ce cas, conduit à tracer sur le tube des hélices gauches, est compliquée d'une fluorescence sensible.

Influence de la réfrangibilité sur le pouvoir illuminant.

Le coefficient d'illumination d'une substance transparente dépend de sa nature chimique, de sa constitution moléculaire et de sa réfrangibilité, mais les essais comparatifs que j'ai pu faire à cet égard ne sont pas encore assez nombreux pour qu'il me soit permis de formuler des

conclusions précises ; les dissolutions salines incolores ne donnent pas des résultats bien tranchés, d'autant plus que les comparaisons photométriques sont rendues très-difficiles par l'impossibilité d'obtenir des dissolutions d'une limpidité absolue. Le repos et la décantation sont les seuls moyens auxquels on puisse recourir, car les filtrations répétées sont tout à fait impuissantes à dépouiller un liquide des immondices de l'atmosphère. Un filtre de papier est une sorte de feutre tout saturé de corpuscules aériens que les liquides aqueux entraînent abondamment. Je me contenterai de dire, pour le moment, que les sels qui augmentent beaucoup l'indice de réfraction de l'eau accroîssent dans une proportion plus grande son pouvoir d'illumination : tels sont les sels de plomb, de mercure et d'argent ; cette influence de la densité d'un liquide et de sa réfrangibilité s'observe très-nettement avec les hydrocarbures saturés qu'on retire par la distillation fractionnée de l'essence de pétrole. Tous ces hydrures, depuis l'hydrure d'amyle jusqu'à l'hydrure de décyle, complétement incolores, d'une limpidité et d'une transparence parfaites, s'illuminent avec d'autant plus d'intensité, que leur densité est plus grande et leur indice de réfraction plus élevé : ce qui montre bien l'influence de la densité de l'éther sur le coefficient d'illumination, si l'on admet avec Fresnel que cette densité est proportionnelle au carré de l'indice de réfraction. Le sulfure de carbone est au nombre des liquides qu'on peut obtenir dans un grand état de pureté, et il s'illumine aussi très-énergiquement, mais la lumière fluorescente qu'on observe dans une direction normale au plan de polarisation a elle-même une grande intensité et représente les 0,6 de l'illumination totale ; en le saturant de phosphore, on obtient une solution qui, décantée dans une atmosphère d'acide carbonique, est limpide, d'une très-grande réfrangibilité, et dont l'illumination latérale est bien supérieure à celle du sulfure de carbone pur, tandis que la fluores-

cence n'a pas augmenté : ce qui démontre encore l'influence de la réfrangibilité sur le pouvoir illuminant. Le verre et le cristal donnent lieu à des remarques analogues.

Fluorescence en général.

Lorsqu'un corps diaphane est illuminé par un faisceau polarisé horizontalement, la lumière émise dans le sens vertical est neutre, c'est-à-dire qu'elle ne renferme aucune trace de lumière polarisée; elle est souvent colorée, et j'attribue, comme l'a fait M. Stokes, cette lumière à l'influence des molécules du corps, qui, après avoir absorbé une partie du mouvement vibratoire propagé dans l'éther du milieu transparent, deviennent alors des centres de vibration et propagent dans toutes les directions de la lumière naturelle. On sait déjà, d'après les beaux travaux de MM. Stockes et Edmond Becquerel, que ce sont, en général, les rayons les plus réfrangibles du spectre qui excitent la fluorescence dans les solutions d'esculine, de quinine, les sels d'urane, les platino-cyanures, etc., etc., et qu'un rayon d'une réfrangibilité déterminée donne lieu à une fluorescence de réfrangibilité moindre. Parmi les divers procédés que M. Stockes a mis en œuvre, on connaît la belle expérience du spectre linéaire, qui, projeté sur différents corps et regardé au travers d'un second prisme, montre un spectre secondaire très-pâle, moins dévié, qui est formé par les rayons fluorescents et permet de reconnaître cette propriété dans un grand nombre de corps solides.

Mais tandis que M. Stokes opère avec un spectre linéaire très-impur obtenu à l'aide d'un prisme dont les arêtes sont perpendiculaires à la fente par laquelle arrive la lumière solaire, on peut la modifier de manière à la rendre plus concluante. Pour obtenir un spectre linéaire très-intense et en même temps très-pur, il suffit de concentrer un large

faisceau de rayons solaires avec une lentille de quartz d'un foyer de 25 à 30 centimètres, et de placer au foyer une fente verticale qui devient la source lumineuse. Avec une seconde lentille suivie d'un prisme dont les arêtes sont parallèles à la fente, on obtient un spectre linéaire très-vif, dans lequel on distingue les principales raies solaires, et qui projeté sur un papier blanc, par exemple, et regardé au travers d'un second prisme, donne un spectre secondaire qui s'étend, au moins dans la partie correspondante aux rayons visibles, jusqu'au spectre primaire. On voit ainsi que chaque rayon simple du spectre linéaire excite une fluorescence complexe constituée par des rayons dont la réfrangibilité varie depuis le rouge extrême jusqu'à la couleur propre du rayon excitateur. J'ai pu même constater que certaines variétés de papier épais, ayant longtemps servi d'écran, et jaunis dans un long contact avec l'air, ont une phosphorescence appréciable, de telle sorte qu'il suffit d'éteindre brusquement le spectre linéaire projeté sur leur surface, pour le voir persister pendant une fraction de seconde avec toutes ses couleurs : ce qui prouve que dans ce cas, c'est le rayon de même réfrangibilité que le rayon excitateur qui domine dans l'émission lumineuse que ce rayon a provoquée.

Fluorescence isochromatique.

Cette particularité que présente le papier oxydé dans un contact prolongé avec l'air atmosphérique est justement le phénomène constant que présentent la plupart des liquides, avec cette restriction, qu'une couleur simple y excite exclusivement une fluorescence de même réfrangibilité. C'est ce qu'il est facile de vérifier avec les liquides très-fluorescents, tel que le sulfure de carbone ou l'essence d'anis. La lumière incidente étant tamisée par un verre rouge, on l'observe directement au spectroscope, et l'on

dirige ensuite le collimateur de l'instrument normalement au faisceau illuminé et au plan de polarisation.

La lumière fluorescente ainsi observée vient recouvrir exactement les mêmes divisions du micromètre que la lumière incidente. Le fait se vérifie pour tous les rayons lumineux, excepté les rayons violets qui ne sont pas visibles au spectroscope à cause de leur faible intensité, mais que l'œil distingue encore nettement par vision directe.

Si la lumière polarisée incidente est blanche, en observant au spectroscope la lumière fluorescente du sulfure de carbone, on y distingue quelqnes-unes des raies solaires et entre autres les raies C, E et F, qui occupent sur le micromètre les mêmes positions que celles du spectre solaire lui-même. Ces raies sont peu visibles, il est vrai, et manquent de netteté. Mais si leur présence dans la lumière fluorescente n'est pas due à des traces de lumière polarisée provenant des réflexions spéculaires sur les faces latérales de la cuve où le liquide est placé, et qu'un polariscope de Savart y décèle aisément, elle confirmerait avec plus de rigueur l'identité de réfrangibilité du rayon excitateur et du rayon fluorescent.

Pour étudier sur différents liquides cette fluorescence spéciale, que j'appellerai si l'on veut *isochromatique,* j'ai eu recours à diverses méthodes que je n'ai pas encore contrôlées par des essais nombreux, et dont je vais pourtant dire quelques mots, afin de montrer les difficultés et les causes d'erreur qui sont inhérentes à ce genre de recherches.

Un premier procédé consiste à interposer l'auge renfermant le liquide entre le prisme de Foucault, servant de polariseur, et un nicol analyseur dont les sections principales sont croisées. Si, avant l'interposition du milieu isotrope, l'extinction du faisceau lumineux est complète, la réapparition de la lumière qu'on observe en interposant le liquide sera due exclusivement à la fluorescence, et comme son intensité dépend de la longueur de la colonne du li-

quide illuminé, elle pourra être assez grande pour que l'analyse spectroscopique s'opère sans difficulté. Théoriquement, ce mode d'expérimentation semble irréprochable; mais dans la pratique, on reconnaît d'abord qu'avec un nicol analyseur l'extinction n'est jamais complète, quelque délié que soit le filet lumineux. Le spectroscope placé sur le trajet des rayons émergents donne toujours un spectre très-pâle, où néanmoins l'œil distingue les principales raies solaires. Si l'auge qui devra renfermer le liquide est alors placée entre le polariseur et l'analyseur, l'intensité de ce spectre augmente plus ou moins, suivant que le filet lumineux passe près des bords ou au centre des glaces qui limitent la colonne liquide. On reconnaît ainsi que les glaces minces elles-mêmes se comportent comme le verre trempé, surtout près des points où elles adhèrent par un mastic au tube qui contient le liquide. Il y a là une cause d'erreur qu'il faut autant que possible écarter, quand on étudie l'illumination latérale, et qu'on procède à des mesures photométriques. En général, quand l'obturateur est une glace mince, les parties centrales sont sensiblement neutres, et le léger accroissement d'intensité du spectre tient peut-être à la fluorescence des glaces obturatrices. En introduisant ensuite le liquide fluorescent très-pur, l'intensité du spectre augmente beaucoup. Les raies solaires y sont encore très-nettement visibles, mais la conclusion qu'on peut en tirer n'est pas inattaquable. L'expérience ainsi faite semble prouver pourtant que, suivant la direction du faisceau lumineux, l'intensité de la fluorescence isochromatique est bien plus grande que dans toute autre direction.

Un second moyen susceptible d'une grande précision, quand on veut comparer les réfrangibilités du rayon excitateur et du rayon fluorescent qui en dérive, c'est d'obtenir un spectre ordinaire très-pur avec une lentille de quartz à long foyer perpendiculaire à l'axe, suivie d'un prisme de spath d'Islande dont les arêtes sont parallèles à l'axe optique

du cristal. Au point où se forme l'image ordinaire de la fente lumineuse et où les raies spectrales sont les plus nettes, on dispose un écran portant une fente étroite par laquelle passent successivement les divers rayons. Derrière l'écran et après le liquide fluorescent, un analyseur sert à éteindre ces rayons polarisés dans un plan parallèle aux arêtes du prisme. A la suite du polariseur, le spectroscope reçoit le rayon polarisé ou la lumière fluorescente qui en provient lorsque l'extinction a lieu. Cette méthode, malgré le défaut d'extinction complète, permet de reconnaître les plus petites différences de réfrangibilité du rayon excitateur incident et du rayon fluorescent. J'ai pu, dans quelques essais peu nombreux, vérifier très-nettement la fluorescence isochromatique du sulfure de carbone, de l'essence d'anis et de quelques autres carbures hydrogénés.

Quant aux rayons ultra-violets que cette méthode isole, ils ne donnent pas de fluorescence visible, si ce n'est pour les liquides à fluorescence verte ou bleue, comme certains pétroles. Il faut les concentrer en masse avec une lentille de quartz, et leur action sur le liquide s'observe alors directement. Avec le sulfure de carbone, ils développent une fluorescence bleue très-faible et qui doit être observée dans une profonde obscurité. Il est probable qu'il doit en être de même pour la plupart des liquides à fluorescence isochromatique, car, chez tous, la fluorescence complexe qu'excite le faisceau solaire a une teinte blanche légèrement bleuâtre, qui est bien appréciable avec le sulfure de carbone; d'où l'on devrait conclure que les rayons chimiques non lumineux excitent toujours une fluorescence de moindre réfrangibilité, sauf les cas où ils éprouvent une absorption spéciale, comme cela a lieu pour la dissolution du soufre dans le sulfure carbonique. Dans ce cas, en effet, ces rayons provoquent la tranformation du soufre soluble en soufre insoluble.

Il est d'ailleurs un moyen bien simple de constater dans

un grand nombre de solides et de liquides cette fluorescence spéciale avec changement de réfrangibilité qu'excitent les rayons les plus réfrangibles du spectre solaire, et qu'on pourrait appeler *fluorescence hypochromatique* : il suffit d'interposer sur le trajet du faisceau lumineux polarisé un écran coloré, soit un verre violet, soit une auge renfermant certains liquides colorés, tels qu'une dissolution d'iode dans l'hydrure d'amyle, etc. Tandis que la lumière transmise par le corps soumis à l'expérience est d'un violet foncé, l'illumination latérale dans un plan normal au plan de polarisation est d'un bleu clair plus ou moins intense. C'est ainsi qu'une dissolution aqueuse ou alcoolique de platinocyanure de magnésium montre une fluorescence comparable par son intensité à celle du sulfate de quinine. Citons encore l'acétone, l'acide acétique cristallisable, l'éther amylacétique, la dextrine, la plupart des essences, l'acétate d'alumine, les sels d'ammoniaque, l'azotate de strontiane, etc., qui, tous à divers degrés, s'illuminent en bleu clair avec les rayons violets et ultra-violets. Dans ces conditions, le crown et le flint s'illuminent au contraire en jaune ou vert.

La solution alcoolique de chlorophylle, soumise à ce mode d'expérimentation, présente quelques particularités qui n'ont pas été signalées. Elle absorbe, comme on sait déjà, toute la partie du spectre située au delà de la raie F et donne, dans la partie la moins réfrangible, cinq bandes d'absorption ; la plus large de ces bandes s'étend de la raie B jusqu'au delà de C, et ce sont ces rayons absorbés qui excitent particulièrement la fluorescence rouge que présente ce liquide, en les transformant en rayons moins réfrangibles qui avoisinent la raie A. Aussi le spectre de la chlorophylle présente-t-il plus d'intensité dans le voisinage de cette raie qui se détache alors avec plus de netteté. On reconnaît, en effet, que le sulfate de quinine, le verre d'urane, le bichromate de potasse, une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, etc., n'éteignent pas la fluorescence de la chlo-

rophylle; la chlorophylle, au contraire, éteint la fluorescence du sulfate de quinine et en grande partie celle du verre d'urane, en même temps qu'elle empêche la transformation du soufre soluble en soufre insoluble que provoque la moitié la plus réfrangible du spectre à partir de la raie F.

Remarquons maintenant que la fluorescence isochromatique, qui est si générale dans les liquides, donne dans la direction normale au plan de polarisation une lumière sensiblement blanche, qu'on peut comparer photométriquement avec l'illumination latérale qui contient à la fois la lumière neutre et la lumière polarisée. Les rapports d'intensité de ces deux illuminations s'obtient directement avec le photomètre précédemment décrit, en visant normalement au faisceau et passant de l'une à l'autre par un quart de rotation du polariseur. L'égalité des lumières étant établie pour l'illumination maximum, on la maintient en tournant le nicol photométrique; le carré du cosinus de la déviation donne immédiatement le rapport cherché. C'est ainsi que j'ai trouvé, pour la valeur de ce rapport :

Collodion	0,07
Alcool éthylique.. ..	0,16
Alcool amylique.....	0,34
Sulfure de carbone...	0,60

Cette épreuve permet, dans certains cas, d'apprécier le degré de pureté d'un liquide. Pour ne citer qu'un exemple, la fluorescence de l'alcool méthylique pur est faible et à peu près égale à celle de l'alcool vinique, lorsqu'il a été préparé par la décomposition de son éther oxalique, tandis que l'esprit de bois le mieux rectifié, parfaitement incolore et ayant un point d'ébullition constant à 66 degrés, possède une fluorescence comparable à celle du sulfure de carbone; cela vient de faibles traces de matière goudronneuse qu'il tient encore en dissolution.

Cette question de la fluorescence, telle que je viens de l'ébaucher, demande évidemment une étude plus suivie et plus de temps que je n'ai pu y consacrer; j'espère y revenir dans un prochain travail. Je ne saurais rien dire aussi de bien positif touchant la propagation latérale du mouvemet calorifique; les tentatives peu nombreuses que j'ai faites pour l'observer ne m'ont donné que des résultats à peu près négatifs, et je les attribue en grande partie au défaut de sensibilité de la pile thermométrique et du galvanomètre dont je me suis servi.

RECHERCHES SUR LES PRODUITS DE LA DISTILLATION DES ALCOOLS DE FERMENTATION;

PAR MM. ISIDORE PIERRE,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Caen, Membre correspondant de l'Institut,

ET ÉD. PUCHOT,
Préparateur de sciences physiques à la même Faculté.

Extrait des *Mémoires de l'Académie des Sciences, Arts et Belles-Lettres de Caen*, année 1868.

PREMIÈRE PARTIE. (1)

I.

Au quadruple point de vue scientifique, agricole, hygiénique et fiscal, des recherches sur les alcools s'attaquent, directement ou indirectement, à une foule de questions d'une importance considérable, et cette importance même justifiera le temps fort long que nous avons consacré aux études dont nous présentons aujourd'hui le résumé.

On a dit, tour à tour, tant de bien et tant de mal de la

(1) Mars 1868.

distillation de la betterave; on a attribué aux produits qu'elle fournit une si grande part dans les désordres observés chez les consommateurs émérites, chaque jour plus nombreux, de liqueurs alcooliques; le produit dont il s'agit constitue actuellement la source d'un appoint si important dans les profits de l'agriculture et dans les revenus de l'État, que tout ce qui touche à cette question, que tout ce qui peut conduire à modifier la nature ou la qualité des produits, prend nécessairement une grande importance, par les conséquences qui en peuvent résulter.

1. — *Objet des études entreprises sur ce sujet.*

Nous avions eu d'abord la pensée de restreindre nos recherches aux produits de la fermentation de la betterave; mais nous avons été bientôt amenés à généraliser nos études et à y faire entrer les produits de la fermentation des grains et des mélasses.

Les alcools que livrent au commerce les distillateurs contiennent-ils d'autres substances que l'*esprit de vin* proprement dit?

En cas d'affirmative, quelle est la nature de ces substances, et quelles en sont les propriétés principales?

Ces matières étrangères y sont-elles généralement abondantes, et pourrait-on en fixer approximativement les proportions?

Existent-elles dans tous les produits alcooliques livrés au commerce, ou se trouvent-elles accumulées plus particulièrement dans quelques-uns d'entre eux?

Serait-il possible de les séparer sans trop de frais ni de main-d'œuvre, ou de les faire disparaître en les transformant dans l'alcool même, sans faire subir à celui-ci des modifications nuisibles ou désavantageuses?

Il suffit de poser ces questions, auxquelles il serait encore

facile d'en ajouter d'autres, pour en faire immédiatement saisir l'importance :

1° Pour le producteur et pour le négociant, dont les produits normaux sont, dans l'état actuel des choses, plus ou moins dépréciés par la présence de ces substances étrangères ;

2° Pour le consommateur, dont la santé peut souffrir, dans une mesure inconnue, de l'action physiologique spéciale de ces mêmes substances.

Tout en restreignant d'abord ce programme, nous avons bien vite reconnu que les efforts simultanés et réunis de deux expérimentateurs trouveraient amplement à s'exercer, et les faits n'ont que trop justifié cette prévison, puisque, après six années d'études non interrompues, nous n'avons encore rempli qu'une partie de notre tâche.

2. — *Idée des difficultés du sujet, marche suivie.*

Pour conduire à bonne fin des recherches de cette nature, où l'inconnu, et souvent l'imprévu, peuvent jouer un assez grand rôle, il était indispensable d'avoir à proximité une ou plusieurs usines dirigées par des industriels intelligents et complaisants, assez intelligents pour comprendre l'importance de pareilles recherches, et assez complaisants pour vouloir bien s'y prêter en se soumettant à une foule de petites exigences nécessaires pour amener les produits qu'on demandait, à l'état où leur étude pouvait être entreprise avec le plus de chances de succès.

A ce double point de vue, nous avons trouvé d'abord, au début de nos études, dans la bonne volonté de M. Pagny, distillateur à Bretteville-l'Orgeuilleuse (Calvados), tout ce qu'il nous était possible de désirer.

M. Pagny, qui avait été assez bien inspiré pour organiser avec succès, dans une institution de jeunes gens qu'il dirigeait, un enseignement spécial agricole, M. Pagny, disons-

nous, a bien vite compris notre pensée, et les améliorations successives qu'il a introduites dans le fonctionnement de son usine nous ont permis d'y dégrossir un peu les matières premières sur lesquelles devaient plus spécialement porter nos recherches.

Cette circonstance nous a permis, dans nos premières recherches, de concentrer notre attention sur une vingtaine d'hectolitres seulement, tandis que, sans ce traitement industriel préalable, il nous eût fallu opérer sur des quantités beaucoup plus considérables, sur plusieurs centaines d'hectolitres, peut-être, dans de moins bonnes conditions, et par suite, avec de moindres chances de succès.

S'il nous eût fallu supporter les droits fiscaux élevés qui grèvent les alcools destinés à la consommation ordinaire, un pareil travail nous aurait entraînés à des dépenses extrêmement considérables; mais M. David de Penanrun, directeur des Douanes et des Contributions indirectes, ainsi que son honorable successeur, ont parfaitement compris aussi que des produits de cette nature, destinés à des études d'intérêt général, devaient être soumis à des conditions particulières, et, sur notre demande, ils ont bien voulu décharger de tous droits les produits spécialement destinés à nos études, avec la condition, bien naturelle, de retour à l'usine ou au droit commun, des produits qui nous deviendraient inutiles.

En leur exprimant publiquement ici notre reconnaissance, nous ne devons pas oublier d'y associer M. Paysant, préposé en chef de l'octroi de Caen, et son successeur M. Lissot, qui ont bien voulu aussi dégréver ces mêmes produits de tous les droits d'octroi.

Parmi les substances étrangères que contiennent les trois-six de betteraves, de grains ou de mélasse, les unes sont plus volatiles que l'alcool vinique qui en fait le produit principal dominant, les autres sont moins volatiles que lui; c'est-à-dire que les unes peuvent entrer en ébulli-

tion et distiller au-dessous de 78°,5, tandis que les autres exigent une température plus élevée.

La pensée qui se présente alors tout naturellement à l'esprit, pour séparer ces diverses substances sans les dénaturer, et pour opérer cette séparation dans des conditions que puisse réaliser ensuite l'industrie, c'est de fractionner les produits de la rectification.

Mais le succès de cette méthode, si simple à première vue et si souvent employée dans nos laboratoires, présente ici des difficultés pratiques réelles, dont l'étude nous a pris beaucoup de temps, malgré la précaution que nous avions prise de faire faire au préalable à l'usine un premier fractionnement dans de bonnes conditions.

Lorsqu'on soumet ainsi à la distillation un mélange de deux substances diversement volatiles, n'ayant l'une pour l'autre qu'une faible affinité à la température de leur ébullition, on sait que la plus volatile tend à se séparer la première.

Mais cette séparation ne se fait presque jamais d'une manière nette et précise, sans que la substance la plus volatile n'entraîne avec elle une proportion plus ou moins considérable du produit le moins volatil, et les dernières traces de la première substance ne sont souvent expulsées du mélange qu'en entraînant avec elles une proportion très-considérable de la seconde.

Il se dégage d'abord, et pendant assez longtemps, un mélange à proportions variables des deux vapeurs, et si on les condense, en les refroidissant suffisamment, on obtiendra, aux divers temps successifs de la distillation, des mélanges à proportions variables des deux substances; ces mélanges contiendront une proportion d'autant plus grande du liquide le plus volatil qu'ils auront été recueillis plus tôt; ils contiendront une proportion d'autant plus grande du liquide le moins volatil qu'ils auront été recueillis plus tard.

Pour amener ensuite tous ces produits divers au même

degré de richesse que le premier recueilli, par rapport à la substance la plus volatile, il faudra donc faire subir successivement à tous ces produits une série de distillations fractionnées semblables à la première, et ces reprises devront être répétées un nombre de fois d'autant plus grand qu'il s'agira d'un produit plus éloigné dans la division primitive.

Mais lorsqu'on aura ainsi amené, au prix de beaucoup de temps et de soins, toutes ces subdivisions primitives au même degré de richesse que la première, on sera souvent encore bien éloigné du but, et il faudra répéter encore plusieurs séries analogues de distillations fractionnées, en suivant presque toujours, faute d'indices déterminants, des subdivisions plus ou moins arbitraires, qui ne sont pas toujours les plus propres à conduire rapidement au but, lorsqu'il s'agit de la recherche et de la séparation d'une substance inconnue ou mal connue jusqu'alors.

On se fait difficilement une idée du temps considérable qu'exigent de pareilles opérations pour conduire à des résultats satifaisants.

3. — *Influence des masses et du mélange des vapeurs.*

Lorsqu'on soumet ainsi à la distillation un mélange de deux substances diversement volatiles, dans lequel domine beaucoup la substance la moins volatile, si faible que soit l'affinité réciproque des deux substances, cette affinité doit avoir pour effet inévitable de retarder le dégagement du produit le plus volatil. C'est ainsi qu'un mélange d'aldéhyde bouillant à 22 degrés et d'alcool vinique bouillant à 78°,5 peut n'entrer en ébullition, et ne commencer à distiller un peu abondamment, que vers 75 ou 76 degrés ou même à 77 degrés seulement, si l'alcool est 40 ou 50 fois plus abondant que l'aldéhyde.

Lorsqu'on porte ainsi à des températures graduellement

croissantes un mélange de deux liquides, chacun d'eux émet des vapeurs pour son compte, avec ou sans influence de la part de l'autre, et l'ébullition commencera lorsque l'action combinée de ces vapeurs sera devenue capable de vaincre la pression atmosphérique; c'est alors un mélange de ces deux vapeurs qui tend à distiller, mélange dans lequel sera d'autant plus abondante celle du liquide le moins volatil, que la température initiale d'ébullition du mélange sera plus élevée.

On comprendra sans peine que la difficulté de séparation sera plus grande encore, si le mélange est plus complexe, et renferme trois ou quatre substances différentes.

Si, au lieu de n'exercer l'un sur l'autre qu'une action à peine sensible, les deux liquides ont l'un pour l'autre une affinité assez prononcée, ce qui est le cas le plus ordinaire, et si cette affinité est encore sensible entre leurs vapeurs, la séparation offrira des difficultés en rapport avec cette affinité.

C'est principalement à l'influence de ces divers obstacles qu'il faut attribuer les difficultés en présence desquelles on s'est trouvé, jusqu'à ce jour, dans la séparation industrielle de ces différents produits.

Nous verrons bientôt que ces difficultés ne sont pas les seules qu'on ait à surmonter.

4. — *Méthode de séparation par rétrogradation.*

Nous avons eu l'idée d'appeler à notre secours la *rétrogradation,* qui, en même temps qu'elle nous conduisait plus rapidement au but, nous permettait encore de séparer dans un état de pureté plus complète les substances qu'il s'agissait d'isoler.

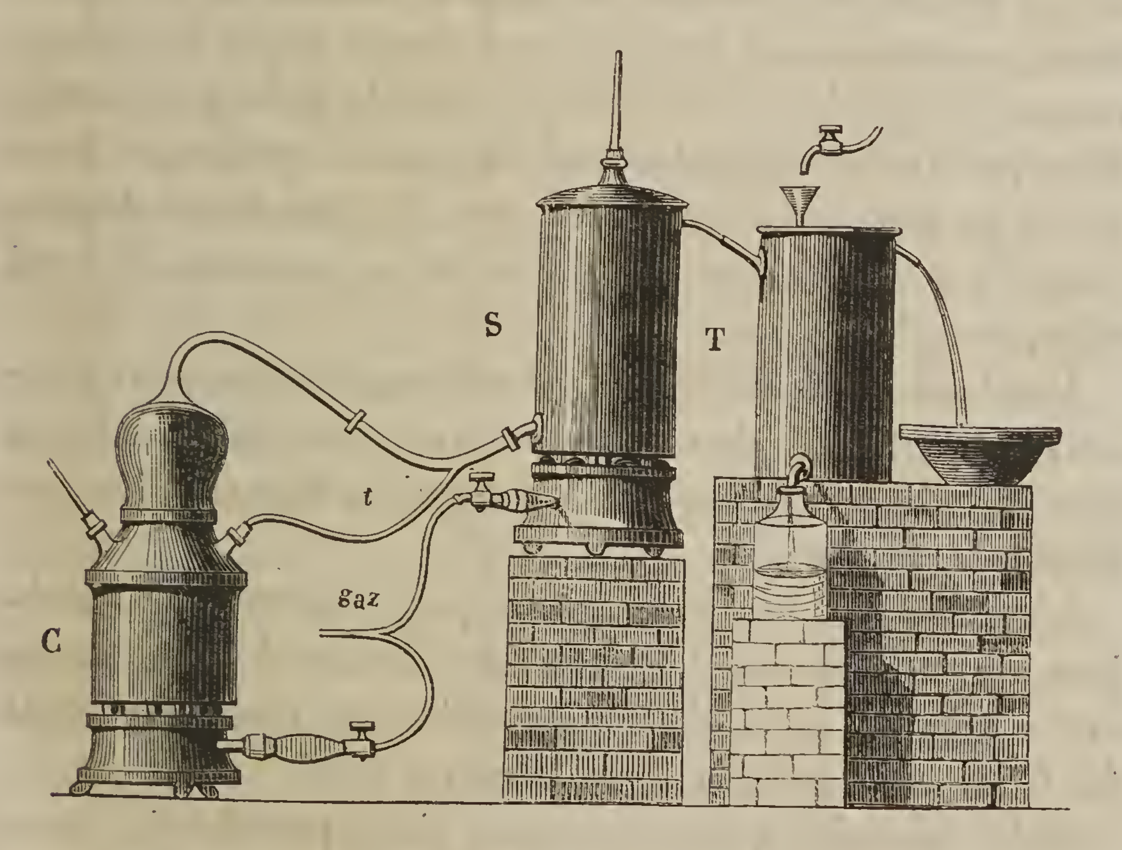
Voici, d'ailleurs, en quoi consiste le principe de cette méthode :

Lorsqu'on fait bouillir un mélange de deux liquides di-

versement volatils, et qu'on fait passer les vapeurs qui en proviennent dans un canal maintenu à une température plus basse que celle de l'ébullition du mélange, la vapeur du liquide le moins volatil pourra se liquéfier abondamment, tandis que celle du plus volatil pourra persister et parcourir le canal dans toute sa longueur, sans subir de condensation notable, pourvu toutefois que l'écart de température ne soit pas trop considérable.

Si le canal dont il est ici question est incliné vers la source d'où se dégage le mélange des vapeurs, le liquide le moins volatil, constamment condensé à mesure qu'il se vaporise, *rétrograde* constamment vers la chaudière, tandis que le liquide le plus volatil s'en dégage constamment sans retour.

La figure ci-jointe fera comprendre aisément la disposition et le mode de fonctionnement d'un appareil avec lequel on peut réaliser simplement ces conditions dans un laboratoire.



La chaudière C d'un alambic est mise en communication avec la partie *inférieure* d'un premier serpentin ascendant S maintenu à une température constante et conve-

nablement réglée, en ayant la précaution d'adapter au-dessous du tube qui conduit au serpentin les vapeurs de la chaudière, un petit tube *t* destiné à ramener dans cette dernière les vapeurs liquéfiées dans le serpentin.

Un second serpentin T, constamment refroidi et faisant suite au premier, mais parcouru en sens inverse par la vapeur qui se dégage du premier, condense ensuite séparément cette vapeur.

En observant avec soin la température du liquide de la chaudière et celle du bain qui entoure le serpentin rétrogradateur, on reconnaît bien vite qu'il est généralement possible de maintenir entre ces deux températures un écart d'autant plus considérable que les deux substances qui constituent le mélange présentent une plus grande différence dans leurs températures d'ébullition respectives.

Mais, si l'on opère sur un liquide *homogène*, il est difficile, à moins de chauffer violemment l'alambic, de maintenir une différence de plusieurs degrés entre la température du liquide en ébullition et celle du bain qui entoure le serpentin dans lequel circule la vapeur, tandis que nous avons pu maintenir des différences de plus de 20 degrés, lorsqu'il s'agissait de certains mélanges naturels d'alcool vinique et d'aldéhyde.

Conduite méthodiquement, la rétrogradation peut donc *souvent* permettre de reconnaître avec probabilité si l'on a sous la main un mélange de deux liquides séparables ou un liquide homogène.

C'est donc, entre des mains un peu exercées, un excellent moyen d'essai qui peut rendre des services du même ordre que la méthode des dissolvants successifs dont M. Chevreul a su tirer un si heureux parti.

Si la séparation qu'on se propose d'effectuer devait porter exclusivement sur un mélange de deux substances connues et dont les températures d'ébullition respectives auraient été antérieurement bien précisées, la difficulté de la sépa-

ration serait assez limitée; mais la question se complique assez vite, lorsque le mélange devient plus complexe, lorsqu'au lieu de deux substances seulement, il en renferme trois, quatre, cinq, six, ou un plus grand nombre encore, et surtout si ces substances sont ou inconnues, ou peu connues, et qu'on ignore l'expression exacte de leur température d'ébullition.

C'est là une des plus grandes difficultés que nous ayons rencontrées dans le cours de nos recherches.

Voici ce qui nous a le mieux réussi, dans ce cas, après de longs tâtonnements. Nous avons opéré d'abord un fractionnement entre des limites successives de température un peu étendues, par intervalle de 6 à 8 degrés, par exemple, et nous soumettions ensuite à une rétrogradation méthodique chacune des subdivisions, en notant avec soin les circonstances dans lesquelles nous obtenions le plus grand écart entre la température de la chaudière et celle du bain de rétrogradation, parce qu'il correspondait à un mélange ; nous notions avec soin, d'autre part, les circonstances où un écart sensible devenait difficile à maintenir sans arrêter tout à fait la distillation, parce qu'on avait là l'indice ou d'une plus grande homogénéité dans la substance en ébullition, ou de la présence, dans le mélange, d'une substance bouillant à une température peu différente de celle à laquelle on se trouvait alors.

Si un premier traitement par rétrogradation conduit généralement plus près du but qu'une distillation simple, il est encore loin de suffire, et il faut appliquer à cette méthode ce que nous disions plus haut des fractionnements successifs, en parlant de la distillation simple.

A l'aide de cette méthode, nous avons pu, dans un cas déterminé, effectuer, en moins d'un mois de travail, pendant la campagne de 1867-1868, une séparation d'aldéhyde qui nous demandait, dans les campagnes de 1865-1866 et de 1866-1867, un temps trois ou quatre fois plus considérable,

16.

en suivant la méthode de séparation succesive par distillation simple. Il nous serait actuellement possible d'arriver au même résultat en quelques jours, avec des appareils convenablement appropriés.

Nous avons déjà pu séparer ainsi, dans des trois-six de betteraves, des produits différents, bouillant à 22 degrés, à 78°,5, vers 98 degrés, vers 108 degrés et vers 130 degrés.

Disons tout de suite également, pour ceux qui, après nous, voudraient suivre la même voie, en profitant de notre expérience, que les deux conditions fondamentales de succès doivent toujours être la patience et le temps.

Ainsi, dans nos dernières recherches pour la séparation de l'aldéhyde, en opérant sur un produit brut, enrichi déjà par le fractionnement, à l'usine, et bouillant vers 79 ou 80 degrés, nous en avons d'abord séparé, par la rétrogradation, un produit bouillant vers 76 à 77 degrés.

Une seconde opération, faite sur ce dernier, nous a fourni un nouveau produit bouillant vers 65 degrés.

Une troisième reprise a donné un produit bouillant vers 45 degrés.

Une quatrième reprise a donné un produit bouillant vers 24 degrés.

Enfin, par une cinquième reprise, on a séparé complétement l'aldéhyde bouillant à 22 degrés.

En d'autres termes, nous avons dû appliquer cinq fois de suite la rétrogradation avant d'arriver au résultat définitif; et, cependant, il s'agissait ici d'un produit déjà connu, bien caractérisé, et dont nous avions constaté la présence et opéré la séparation dans des séries antérieures de recherches, en 1865-1866 et en 1866-1867.

On devrait naturellement s'attendre à de plus grandes difficultés, s'il s'agissait d'une substance inconnue ou peu connue, et dont la température d'ébullition s'éloignerait moins de celle des substances avec lesquelles elle se trouverait en mélange.

II.

Revenons maintenant aux opérations usuelles de l'industrie, et à l'exposé sommaire des principaux résultats auxquels nous ont conduits nos premières études.

Lorsqu'on suit attentivement, dans une usine, une rectification ordinaire de *flegmes*, on constate facilement que les premiers produits qui distillent ont une odeur désagréable, très-pénétrante et suffocante.

On reconnaît, de plus, que ces produits ont souvent l'inconvénient de donner des trois-six susceptibles de se colorer spontanément, au bout d'un certain temps, même dans des vases de verre bouchés à l'émeri.

Ces trois-six de mauvais goût, s'ils ne sont recueillis à part, sont, pour le reste du produit, une cause sérieuse de dépréciation, alors même qu'ils ne s'y trouveraient qu'en très-minimes proportions.

En examinant les produits qui arrivent successivement à l'éprouvette, on constate, au bout d'un temps plus ou moins long, l'arrivée d'un alcool qui, pour le dégustateur, ne présente que très-peu ou ne représente plus de traces de goût étranger à celui de l'esprit de vin normal.

Plus tard, un peu avant la fin de l'opération, apparaissent des indices d'un mauvais goût d'une autre nature, d'abord à peine perceptibles, puis de plus en plus sensibles, et enfin tellement désagréables, que le produit ainsi obtenu n'est plus propre qu'à certaines industries spéciales.

Tout à fait à la fin de la rectification, on recueille un liquide presque entièrement insoluble dans l'eau sur laquelle il surnage, après l'avoir rendue momentanément laiteuse par son mélange avec elle. Souvent désigné sous le nom d'*huile*, ce liquide est composé principalement d'alcool amylique identique avec celui que fournit la distillation de la pomme de terre.

C'est donc surtout dans les produits recueillis au commencement de la rectification, et dans ceux qui passent vers la fin, que paraissent se trouver accumulées les substances étrangères dont la présence en trop grande abondance est une cause de dépréciation commerciale, et dont la présence, même en petites quantités dans les trois-six ordinaires, peut leur communiquer des propriétés physiologiques spéciales qu'il serait très-important de connaître.

M. Pagny a bien voulu, à notre prière, recueillir à part, et séparément, des quantités assez considérables de ces produits alcooliques mauvais goût du commencement d'une rectification, et de ceux qu'on obtient à la fin; nous ne saurions trop reconnaître cette complaisance, qui a simplifié notre tâche et nous a économisé beaucoup de temps.

I. — *Examen des produits mauvais goût du commencement des rectifications.*

Ces produits alcooliques, doués d'une odeur très-désagréable, suffocante, avaient une légère teinte jaune-verdâtre, comparable à celle d'une dissolution faible de chlore.

Comme nous avions reconnu, par l'examen de produits analogues des campagnes de 1865-1866 et de 1866-1867, que l'aldéhyde était une des principales causes de leur mauvais goût, nous nous sommes attachés, dans l'examen des produits de la campagne de 1867-1868, à séparer cette substance, en essayant d'en déterminer approximativement la proportion. Nous avons employé, pour y parvenir, la méthode du fractionnement combiné avec la rétrogradation.

Nous avons d'abord constaté que *l'aldéhyde, bien que bouillant à 22 degrés, pouvait encore être retenue en proportions appréciables, tant que le résidu alcoolique dont*

on cherchait à l'extraire n'avait pas atteint la température de 78°,5.

Lorsque, par des rectifications successives avec rétrogradation, nous eûmes obtenu un produit bouillant vers 70 à 72 degrés, la séparation de l'aldéhyde se fit bien plus facilement, et il n'était pas difficile de maintenir alors, dans l'appareil à rétrogradation, un écart de 10 à 12 degrés entre la température de la chaudière et celle du bain de rétrogradation; cet écart pouvait même s'élever jusqu'à 25 ou 26 degrés, lorsqu'on opérait sur un liquide assez enrichi d'aldéhyde pour entrer en ébullition vers 50 degrés.

Il nous serait encore impossible, aujourd'hui, d'établir une relation bien définie entre l'abondance de l'aldéhyde dans le produit séparé, et sa coloration en jaune-verdâtre; le seul fait qui nous ait paru assez bien établi, c'est que la plus grande intensité de coloration paraît correspondre à un mélange de substances entrant en ébullition vers 70 ou 75 degrés. Ce mélange, nous nous en sommes assurés, contenait autre chose que de l'aldéhyde et de l'alcool, et nous comptons y revenir très-prochainement. Ce qui est déjà établi pour nous dès maintenant, c'est que le produit condensé n'est plus sensiblement coloré, dès que la température d'ébullition du liquide dont il provient ne dépasse plus 60 degrés.

Il est toujours prudent, lorsqu'on exécute une série d'opérations de cette nature, ayant pour but de séparer l'aldéhyde, de terminer l'appareil rectificateur par un flacon entouré d'un mélange réfrigérant maintenu à 8 ou 10 degrés au-dessous de zéro; on arrête ainsi les vapeurs d'aldéhyde qui pourraient être une cause de gêne pour l'opérateur, dont elles irritent violemment les organes respiratoires, et une source de danger, à cause de leur volatilité et de leur inflammabilité. D'ailleurs, cette précaution a pour conséquence inévitable une augmentation sensible dans le rendement en aldéhyde.

Dans la dernière opération de ce genre à laquelle nous nous sommes livrés, nous avons pu séparer, de 60 litres d'alcool mauvais goût, de la nature de ceux qui nous occupent en ce moment, environ un litre et demi d'aldéhyde bouillant à 22 degrés, et nous estimons à plus d'un demi-litre l'aldéhyde contenu encore dans divers produits moins purs, destinés à des études ultérieures.

Il résulterait donc de là, que le produit obtenu à l'usine, dans des conditions que nous venons de rappeler tout à l'heure, contenait *plus de* 3 *pour* 100 *de son volume d'aldéhyde,* sans compter ce qui a dû s'en perdre par évaporation, dans des manipulations si multipliées.

Lorsqu'on soumet à la rectification, en évitant les pertes autant que possible, un produit alcoolique de la nature de ceux qui nous ont servi, et provenant du mauvais goût du commencement des rectifications faites industriellement, on trouve que *la richesse alcoolique accusée par l'alcoomètre de Gay-Lussac augmente sensiblement dans le produit, lorsqu'il a été plus ou moins complétement purgé d'aldéhyde ;* en d'autres termes, si, par exemple, le mélange brut primitif marquait à l'alcoomètre 75 degrés centésimaux, il pourra en marquer 78 ou 80 après la séparation de la majeure partie de l'aldéhyde.

La présence de cette dernière substance dans l'alcool tend donc à en affaiblir le degré, à en masquer partiellement la richesse alcoolique, en augmentant la densité.

Si la densité de l'aldéhyde était supérieure à celle de l'alcool, on comprendrait facilement que l'addition de l'aldéhyde en simple mélange produisît un accroissement plus ou moins sensible dans la densité moyenne du mélange des deux liquides; mais la densité (0,8055) à zéro de l'aldéhyde est inférieure à celle de l'alcool (0,815). L'aldéhyde et l'alcool ne sont donc pas ici en simple mélange, ce qu'il était d'ailleurs permis de conclure de la difficulté avec laquelle s'opère la séparation des deux sub-

stances, même à une température bien supérieure à celle à laquelle l'aldéhyde est en pleine ébullition.

Il doit donc exister, entre ces deux substances, une affinité assez énergique, et, dès lors, il est aisé de comprendre qu'il puisse se produire une condensation qui, en augmentant la densité du mélange, diminue les indications alcoométriques qui varient en sens inverse de la densité.

Mais toutes les fois qu'en mélangeant deux liquides il se produit un accroissement sensible dans leur densité moyenne, il y a en même temps dégagement de chaleur, et c'est ce qui arrive effectivement dans le cas actuel.

Ce dégagement de chaleur se manifeste quelquefois dans des circonstances assez singulières et assez exceptionnelles qui méritent d'être signalées.

Lorsqu'on vient de recueillir, par distillation, des produits alcooliques plus ou moins chargés d'aldéhyde et bouillant entre 65 et 75 degrés, si l'on abandonne ces produits à eux-mêmes pendant quelque temps, ils éprouvent habituellement un *réchauffement spontané*, qui se traduit par une élévation de température pouvant aller jusqu'à 15 ou 20 degrés, ou même jusqu'à 25 degrés. L'agitation du liquide peut activer ce réchauffement spontané. Nous l'avons même observé quelquefois dans des produits condensés dans de la glace ou dans un mélange réfrigérant.

On a souvent rappelé, dans les traités de chimie, la facile altération spontanée de l'aldéhyde; nous devons signaler, à ce sujet, un fait qui vient prouver que l'état de pureté d'une substance peut avoir une grande influence sur la durée de sa conservation. L'un de nous conserve encore, depuis le commencement de 1844, c'est-à-dire depuis plus de vingt-sept ans, un échantillon d'aldéhyde vinique offrant les caractères de sa pureté primitive, et l'aldéhyde que nous avons séparé, il y a environ quatre ans et demi des trois-six de betteraves mauvais goût, n'offre encore aucun indice appréciable d'altération.

En résumé, c'est principalement à la présence de l'aldéhyde vinique et à celle des dérivés de cette substance, qu'il convient d'attribuer la plus grande part dans les causes de dépréciation des trois-six recueillis industriellement au commencement des rectifications.

II. — *Examen des produits mauvais goût recueillis vers la fin des rectifications industrielles.*

Lorsqu'on soumet à la distillation simple le liquide alcoolique brut recueilli vers la fin d'une rectification faite à l'usine dans des conditions ordinaires, on trouve que la température d'ébullition du produit est habituellement comprise, au départ, entre 80 et 85 degrés, suivant la quantité de liquide recueillie à part à la fin de l'opération.

En appliquant un très-grand nombre de fois à ce produit brut, après l'avoir déshydraté par le carbonate de potasse, la méthode des rétrogradations fractionnées successives, dont nous avons essayé précédemment de faire comprendre les avantages, nous sommes parvenus à en séparer :

de l'alcool vinique ordinaire,
de l'alcool propylique ou propionique,
de l'alcool butylique,
et de l'alcool amylique;

et nous devons dire tout de suite, que c'est principalement à la présence de cette dernière substance, que les produits alcooliques de la fin d'une rectification doivent leur mauvais goût.

Nous avons bien souvent constaté la présence d'autres substances étrangères douées d'un goût très-différent de celui de l'alcool vinique, mais nous n'avions pas encore obtenu ces substances dans un état de pureté satisfaisant dans la première partie de nos études, tandis que nous avons pu séparer les alcools propylique, butylique et amy-

lique dans un état de pureté remarquable et en quantités relativement considérables : ce qui, à notre connaissance, n'avait encore été réalisé sur une aussi grande échelle que pour l'alcool amylique, le plus abondant des trois.

Nous reviendrons plus en détail, dans la suite de ce travail, sur ce qui concerne chacun de ces trois alcools en particulier, mais nous croyons devoir insister, dès à présent, sur les difficultés spéciales que présente leur séparation, parce que l'examen de ces difficultés pourra expliquer, dans une certaine mesure, l'insuccès des tentatives faites avant les nôtres.

Lorsqu'on soumet à la distillation simple le produit *brut* dont il est ici question, contenant tout à la fois de l'*alcool vinique*, de l'*eau*, de l'*alcool amylique* et les alcools *butylique* et *propylique*, le premier produit condensé est d'abord très-riche en alcool vinique, et la température de la chaudière de l'alambic reste alors voisine de 80 degrés C. La température s'élève ensuite avec une extrême lenteur jusque vers 86 degrés, où elle reste assez longtemps presque stationnaire pour s'élever ensuite un peu plus rapidement jusqu'à 96 ou 98 degrés.

On observe souvent alors, si l'alcool amylique et l'eau se trouvent en assez grand excès, — ce qui arrive habituellement — que la température d'ébullition reste longtemps stationnaire, et le liquide condensé par la distillation se compose alors de deux couches distinctes : l'une, inférieure, composée presque exclusivement d'eau ; l'autre, supérieure, composée presque exclusivement d'alcool amylique. La couche d'eau représente, à très-peu de chose près, les deux cinquièmes du volume total, et ces proportions relatives des deux substances restent invariables tant que la chaudière de l'alambic renferme tout à la fois de l'eau et de l'alcool amylique. Lorsque, par suite de la diminution progressive de la proportion d'eau dans l'alambic, le produit condensé cesse d'être spontanément séparable en deux cou-

ches, la température de la chaudière s'élève assez rapidement, pour monter jusqu'à 130 degrés, ou même plus haut.

Si l'on traite séparément chacun des produits successivement condensés, par une quantité convenable d'eau saturée de sel, et qu'on agite, on reconnaît : 1° que tout produit recueilli au-dessous de 82 degrés donne lieu à une mousse abondante et à un dépôt de sel ; 2° qu'en faisant subir le même traitement aux produits bouillant à une température supérieure à 82 degrés, la mousse et le dépôt de sel deviennent de moins en moins abondants à mesure que s'élève la température d'ébullition du liquide soumis à l'essai.

Lorsque le mélange cesse de mousser par l'agitation, il donne lieu, par le repos, à la séparation d'une couche plus ou moins abondante d'un liquide d'aspect oléagineux qui surnage.

Dès que la température d'ébullition du liquide à essayer ainsi, atteint 85 degrés environ, le volume de la couche oléagineuse, séparée sous l'influence de l'eau salée, peut égaler celui du liquide soumis à l'essai.

La reprise par distillation simple des produits recueillis au-dessous de 85 à 86 degrés permet d'en séparer assez facilement une nouvelle quantité d'alcool vinique à peu près pur ; mais lorsqu'on soumet à la distillation le produit qui bout vers 85 ou 86 degrés, le produit qui distille ne varie presque plus dans sa température d'ébullition.

Nous avons donc été ainsi conduits tout d'abord à penser qu'il devait exister, dans la série des produits successifs provenant du produit brut de l'usine, une substance bouillant vers 85 ou 86 degrés ; nous avons conservé longtemps cette conviction, fortifiée par l'abondance relative avec laquelle nous pouvions séparer cette matière. Mais il s'agissait de savoir si ce produit était une substance bien définie, une espèce chimique, ou un mélange plus ou moins

intime, à proportions définies, de plusieurs substances distinctes séparables.

Nous avions d'abord pensé que cette substance pouvait être l'alcool propylique, auquel M. Berthelot attribue comme température d'ébullition 86 degrés C. ; mais sa transformation en iodure, sous l'influence de l'action simultanée de l'iode et du phosphore, nous a montré qu'il n'en était rien, et que nous devions avoir affaire à un mélange assez complexe.

D'un autre côté, l'analyse centésimale ne pouvait guère nous permettre de conclure avec certitude et de trancher la question, puisque la composition de l'alcool propylique peut être représentée par celle d'un mélange d'alcool vinique et d'alcool butylique, comme l'indique la formule

$$\underbrace{2C^6H^8O^2}_{\text{Alcool propylique.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool vinique.}} + \underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{Alcool butylique.}}.$$

La composition de l'alcool propylique peut encore être représentée par celle d'un mélange d'alcool vinique et d'alcool amylique, ainsi qu'on en peut juger par la formule

$$\underbrace{3C^6H^8O^2}_{\text{Alcool propylique.}} = \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool vinique.}} + \underbrace{C^{10}H^{12}O^2}_{\text{Alcool amylique.}}.$$

Elle peut être représentée encore par celle d'un mélange d'eau, d'alcool butylique et d'alcool amylique, ainsi que l'exprime la formule

$$\underbrace{3C^6H^8O^2}_{\text{Alcool propylique.}} = \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{Alcool butylique.}} + \underbrace{C^{10}H^{12}O^2}_{\text{Alcool amylique.}}.$$

Cette composition peut être représentée encore par celle de l'eau, de l'alcool vinique et de l'alcool amylique ; en

effet

$$\underbrace{9C^6H^8O^2}_{\text{Alcool propylique.}} = \underbrace{6HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool vinique.}} + \underbrace{5C^{10}H^{12}O^2}_{\text{Alcool amylique.}}.$$

Enfin, et c'est par cette dernière citation que nous terminerons l'énumération des nombreux cas possibles, la composition centésimale de l'alcool propylique pourrait être représentée par celle d'un mélange d'eau, d'alcool vinique, d'alcool butylique et d'alcool amylique dans les proportions indiquées par la formule

$$\underbrace{12C^6H^8O^2}_{\text{Alcool propylique.}} = \underbrace{8HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool vinique.}} + \underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{Alcool butylique.}} + \underbrace{6C^{10}H^{12}O^2}_{\text{Alcool amylique.}}.$$

Il restait donc à chercher un procédé de séparation efficace, en nous imposant, toutefois, l'obligation de nous éloigner le moins possible des procédés susceptibles d'une application industrielle assez facile à réaliser. Nous tenions, d'ailleurs, à respecter le plus possible la nature des produits à séparer, en employant pour cet objet des moyens peu énergiques.

L'agitation de ce mélange inconnu avec du sel marin en poudre nous a d'abord permis d'y constater, en proportions assez considérables, la présence de l'eau, qui s'en séparait en dissolvant le sel et venait occuper la partie inférieure des flacons.

L'examen du liquide surnageant nous a bientôt montré qu'il s'y trouvait encore de l'alcool vinique et de l'alcool amylique. La séparation si facile de l'eau, sous l'influence du sel marin, et la présence de l'alcool vinique devaient nous faire craindre que le sel ne fût insuffisant pour déshydrater le mélange, et nous eûmes recours au carbonate de potasse desséché, qu'on renouvela jusqu'à ce qu'après de fréquentes agitations, suivies d'un repos de douze à quinze heures, le carbonate cessât de s'humecter d'eau.

En opérant la déshydratation sur un volume connu de ce mélange, nous avons trouvé qu'il peut abandonner au carbonate environ 16 pour 100 d'eau.

C'est en soumettant à une série de distillations fractionnées successives le produit déshydraté, que nous parvînmes enfin à en séparer de l'alcool vinique, de l'alcool propylique, de l'alcool butylique et de l'alcool amylique.

Éclairés par l'expérience, nous pûmes, dans une nouvelle série de traitements des produits mauvais goût de la rectification de flegmes divers, obtenir plus tard, en beaucoup moins de temps, plusieurs litres d'alcool propylique et d'alcool butylique, dans un état de pureté presque absolue.

En ayant la précaution de déshydrater par le carbonate de potasse nos matières premières brutes, nous n'observâmes plus aucun indice de stabilité vers 86 degrés. Tous les produits bouillant vers cette température se sont constamment dédoublés, par la rétrogradation, et avec facilité, en alcool vinique et en produits supérieurs, parmi lesquels se trouvait de l'alcool propylique bouillant, non pas à 86 degrés, mais vers 98 degrés C.

On se demandera peut-être comment a pu passer sans peine, à la distillation simple, vers 86 degrés, un mélange de cinq substances, dont quatre bouillent à une température beaucoup plus élevée. Prenons d'abord le cas le plus simple, celui d'un mélange d'eau qui bout à 100 degrés, et d'alcool amylique bouillant vers 130 degrés.

Lorsqu'on soumet un pareil mélange à la distillation, il est aisé de constater, nous en avons déjà fait l'observation, qu'il bout *régulièrement* vers 96 degrés, et qu'il passe à la distillation, *en proportions constantes*, de l'eau et de l'alcool amylique : $\frac{2}{5}$ de la première substance, contre $\frac{3}{5}$ de la seconde.

Dans cette expérience, l'alcool amylique distille donc abondamment à 34 degrés au-dessous de sa température normale d'ébullition, sans que la pression extérieure inter-

vienne d'une manière spéciale dans cet abaissement. La pression atmosphérique se trouve ici vaincue par la *résultante* des forces élastiques des deux vapeurs mélangées ou partiellement combinées.

Si nous agissons sur un mélange plus complexe, et qu'aux deux liquides précédents nous en ajoutions d'autres, ces derniers émettent, avant leurs températures d'ébullition respectives, comme l'eau et comme l'alcool amylique, des vapeurs en plus ou moins grande abondance. Combinées avec les forces élastiques des vapeurs des deux premiers liquides, celles des derniers pourront donner une force élastique résultante capable de faire équilibre à la pression atmosphérique à une température plus basse encore, c'est-à-dire inférieure à 96 degrés, bien que chacune des substances constituant le mélange, considérée isolément, n'entre en ébullition qu'au-dessus de 96 degrés.

Nous avons montré précédemment, par de nombreux exemples, que l'analyse élémentaire pouvait souvent être impuissante à définir la pureté d'une substance et à bien établir sa nature comme espèce chimique, surtout lorsqu'il s'agit, comme dans le cas actuel, de substances qu'on ne peut obtenir sous forme cristalline, c'est-à-dire sous une forme qui permette d'en constater sans peine l'homogénéité.

Si nous considérons comme insuffisantes, en pareil cas, les données fournies par l'analyse élémentaire, nous devons dire sur quelles bases nous avons pu asseoir notre opinion, à l'égard des substances que nous avons séparées, pour nous croire en droit de les considérer comme pures, comme espèces chimiques distinctes.

Il est maintenant bien établi que chacune des substances désignées sous le nom d'*alcool* peut donner naissance, dans des conditions convenables, à une série de corps dérivés bien définis et tellement nombreux que M. Dumas a pu dire, avec raison, que la découverte d'un nouvel alcool peut

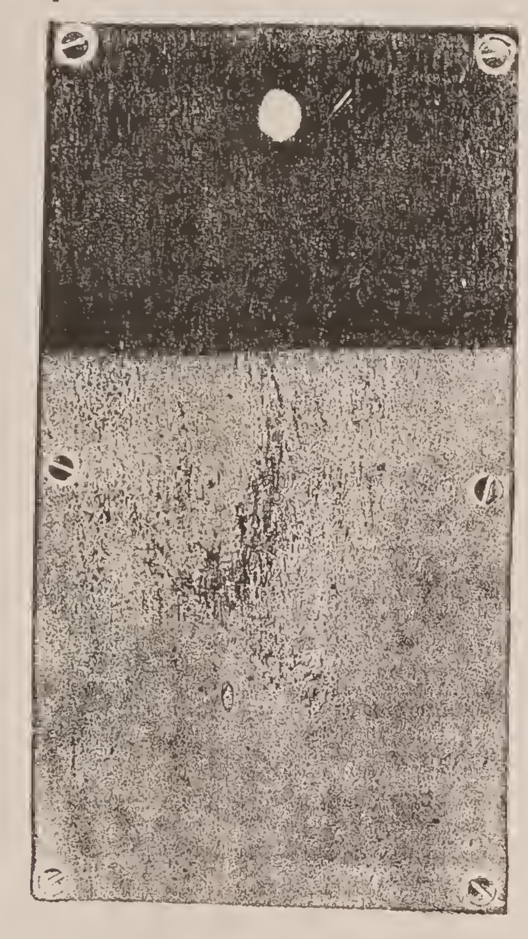
De l'altération des doublages de navires et des moyens d'en préjuger la nature; par M. Adolphe Bobierre.

DOUBLAGE DE L'ALCINOÜS.

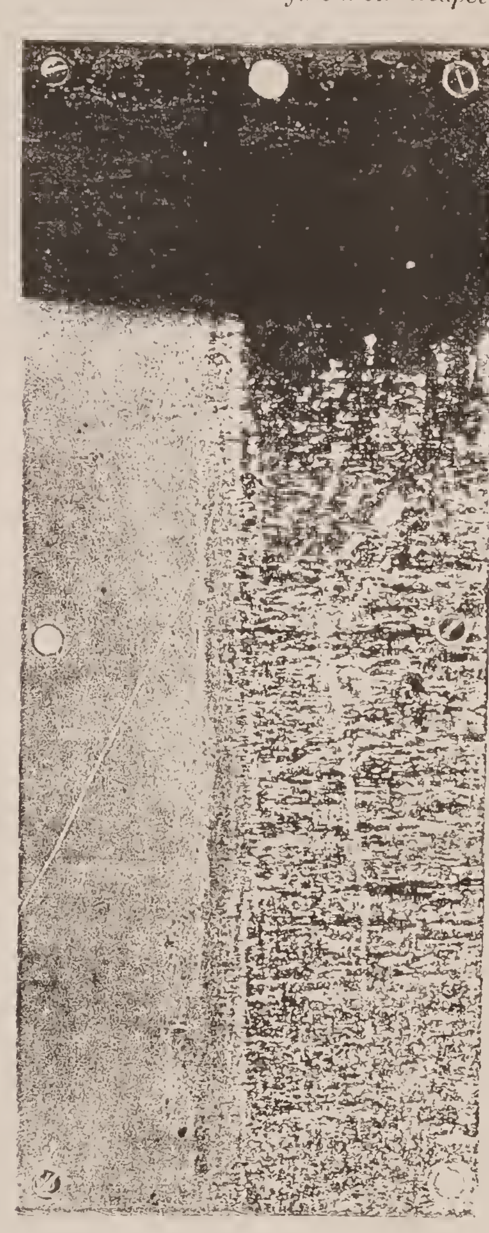
Résultat de l'usure électro-chimique sur l'alliage non décapé.



Résultat de l'usure électro-chimique sur l'alliage décapé avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique.



Résultat de l'usure électro-chimique sur l'alliage dont la moitié de la surface a été décapée.

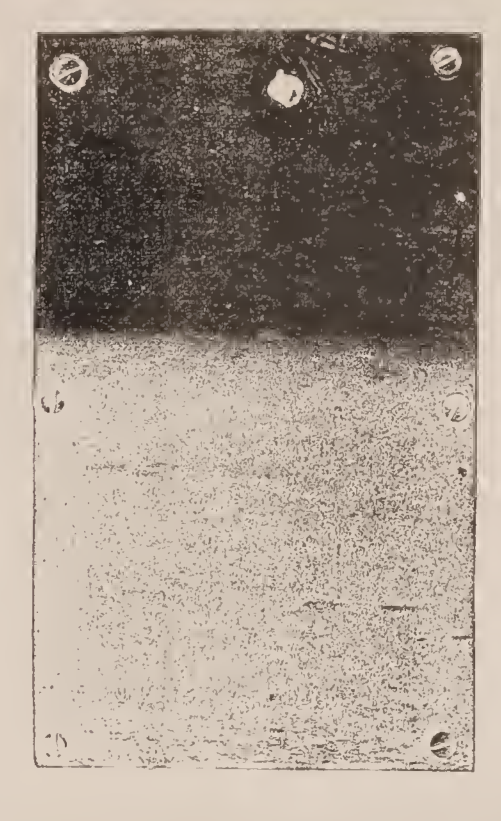


DOUBLAGE DE LA BERNICA.

Résultat de l'usure électro-chimique sur l'alliage non décapé.

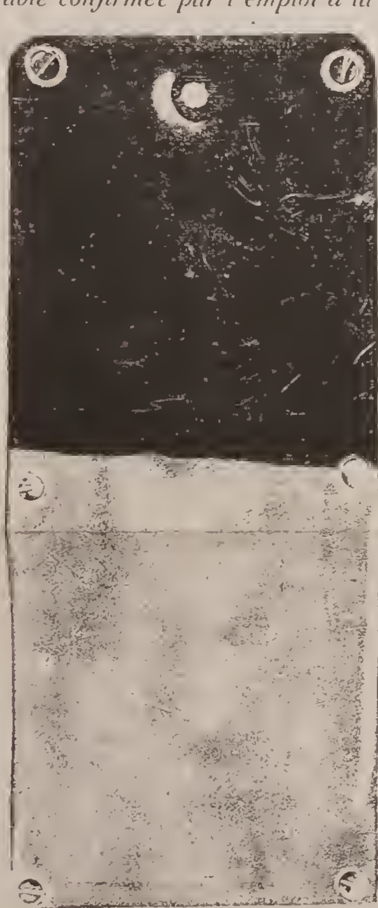


Même essai sur l'alliage décapé.



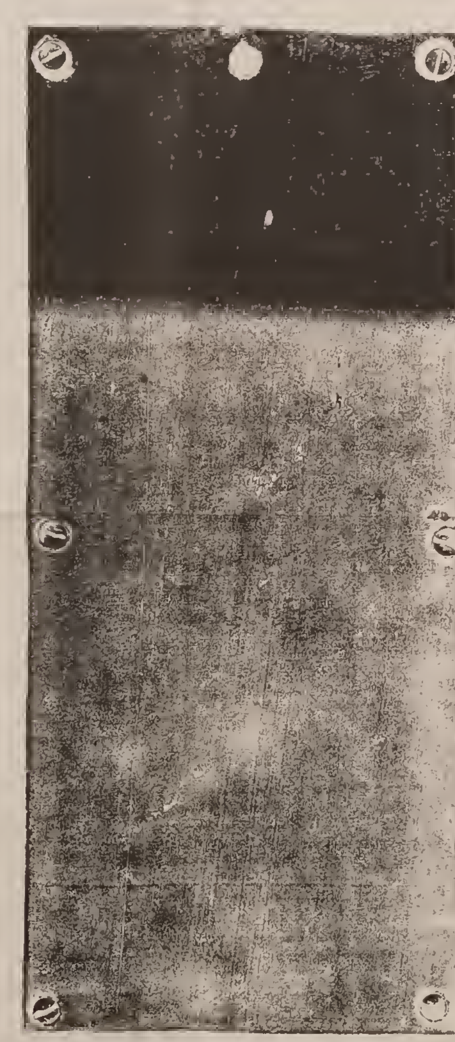
DOUBLAGE DU NÉLUSCO LAMINÉ A CHAUD.

Usure électro-chimique régulière. — Prévision favorable confirmée par l'emploi à la mer.



DOUBLAGE DE L'AGRICOLA LAMINÉ A CHAUD.

Usure électro-chimique régulière. — Prévision favorable non encore confirmée.



Les altérations dont le tirage typographique de cette planche reproduit la nature uniforme ou irrégulière ont eu lieu, tantôt dans le sens de la longueur des plaques, tantôt dans celui de leur largeur. La cause de cette différence tient uniquement à la manière dont les échantillons ont été coupés. Les uns, en effet, ont été prélevés dans le sens du laminage et les autres transversalement.

Doublage laminé à chaud, de fabrication anglaise, ayant fait un très-bon service à la mer. — Usure électro-chimique régulière.



DOUBLAGE DE L'ÈVE.

Résultat de l'usure électro-chimique observée sur l'alliage non décapé avant l'essai. — Ce laiton s'use très-uniformément lorsqu'il est décapé.



Paris — Imprimerie de GAUTHIER VILLARS, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

être assimilée, par son importance, à la découverte d'un nouveau métal.

C'est donc à la formation normale de ces composés dérivés que nous avons eu recours pour vérifier la nature et la pureté des deux substances que nous considérions comme devant être l'alcool propylique et l'alcool butylique. Les résultats ont été d'une netteté tellement remarquable qu'il ne nous est pas permis de conserver le moindre doute à cet égard. Nous y reviendrons d'une manière toute spéciale dans la deuxième partie de nos études.

En résumé, nous avions déjà séparé, des produits mauvais goût de la rectification des flegmes :

de l'aldéhyde,
de l'alcool propylique,
de l'alcool butylique,
et de l'alcool amylique.

L'étude plus circonstanciée de ces diverses substances, la détermination des limites entre lesquelles peuvent être comprises leurs proportions, dans les produits bruts de la distillation industrielle, la production et l'étude de leurs principaux dérivés, feront l'objet d'un second Mémoire dont nous possédions déjà en partie les matériaux dès le commencement de l'année 1868.

DEUXIÈME PARTIE.

Avant de commencer l'étude circonstanciée des produits rares ou nouveaux que nous avions extraits directement des résidus de rectification des trois-six de betteraves, de grains ou de mélasse, ou dont nous avons pu réaliser la préparation par dérivation méthodique, qu'il nous soit permis de compléter, sur quelques points, les données fournies par notre premier travail.

Nous avons dit, *passim*, comment nous étions parvenus

à séparer, par un grand nombre de distillations successives, avec une énergique rétrogradation, dans les produits bruts de mauvais goût de la rectification de trois-six divers, de l'aldéhyde, de l'alcool propylique, de l'alcool butylique et de l'alcool amylique. Nous avions ajouté qu'une des conditions fondamentales du succès de cette séparation, telle que nous l'avons réalisée, c'était la déshydratation complète préalable du mélange, au moyen du carbonate de potasse desséché. Les premiers produits bruts que nous avons eus à notre disposition auraient pu fournir environ 3 à 4 pour 100 d'alcool butylique, 2 $\frac{1}{2}$ à 3 pour 100 d'alcool propylique et 50 pour 100 au moins d'alcool amylique, qui en était le produit principal et dont nous avons amené plus de 100 litres à un degré de grande pureté chimique, en vue d'en obtenir, plus tard, des dérivés plus faciles à purifier eux-mêmes et à mieux qualifier dans leurs propriétés physiques et chimiques.

Nous avions pu isoler de nos produits bruts, dès l'année 1867, plus de 13 litres d'alcool butylique, dont le moins pur (environ 3 litres) contenait certainement plus de 95 pour 100 d'alcool butylique vrai. Nous avions pu également séparer de ces mêmes produits bruts environ 4 litres et demi d'alcool propylique *pur* et environ 2 litres et demi d'alcool propylique dont la purification n'avait pas été terminée de suite, mais qui devaient contenir, en moyenne, au moins 90 pour 100 d'alcool propylique vrai.

En traitant de la même manière une vingtaine de litres de résidus de rectification de flegmes de *cidre*, nous en avons séparé facilement près d'un demi-litre, c'est-à-dire 2 à 3 pour 100 d'alcool propylique pur, sans compter près de 2 litres de produit non complétement purifié, pouvant contenir de 50 à 90 pour 100 d'alcool propylique réel. Ces résidus de rectification de flegmes de cidre contenaient donc l'énorme proportion d'environ 6 à 8 pour 100 d'alcool propylique.

L'examen de ces derniers résidus de distillation du cidre nous a offert cette circonstance assez remarquable, que l'alcool propylique y était presque le seul alcool étranger à l'alcool vinique ordinaire, et que les alcools amylique et butylique ne paraissaient s'y trouver qu'en proportions insignifiantes, tandis qu'ils se trouvent en bien plus grande abondance, le premier surtout, dans les résidus de la rectification des trois-six de betteraves ou de grains.

En opérant, depuis, sur environ 150 litres de résidus bruts mauvais goût de queue de rectification, débarrassés à l'usine de la majeure partie de l'alcool amylique, nous avons pu en séparer encore des quantités assez considérables d'alcool propylique pur et d'alcool butylique.

En traitant en grand ces alcools mauvais goût, fournissant en moyenne, avec addition de leur volume d'eau saturée de sel, une couche huileuse surnageante d'environ 50 à 60 pour 100 du liquide brut, nous en avons pu retirer, après 55 à 60 pour 100 d'alcool vinique bon goût et 15 à 20 pour 100 d'alcool mauvais goût assimilable au produit brut primitif, un liquide très-riche en alcool propylique et en alcool butylique, dont il serait possible aujourd'hui d'approvisionner l'industrie sur une assez grande échelle.

Nous avions encore signalé, dans la première Partie de notre travail, page 247, un produit bouillant entre 70 et 75 degrés, assez difficile à séparer de l'aldéhyde qui s'y trouvait retenue en dissolution.

En reprenant l'examen de cette dernière substance, nous en avons pu retirer environ *deux litres* d'un liquide éthéré doué d'une odeur suave, bouillant entre 72°,5 et 72°,75.

Nous en aurions pu séparer une plus grande quantité dans nos recherches, si notre attention avait été plus tôt éveillée sur ce point. Nous croyons pouvoir estimer à plus d'un demi pour 100 la proportion de cet éther qui pouvait se trouver dans les produits mauvais goût du commencement des rectifications, tels qu'ils nous ont été remis.

Pour en déterminer plus exactement la nature, nous avons soumis cette substance aux épreuves suivantes :

200 grammes, additionnés de 200 grammes d'eau ont été traités par 120 grammes de potasse caustique, ajoutée par petites parties successives d'environ 3 grammes à la fois.

Le liquide s'est assez rapidement échauffé, et la couche éthérée qui surnageait d'abord a bientôt disparu, laissant un liquide d'apparence homogène, avant l'addition des 6 ou 8 derniers grammes de potasse.

On a fait bouillir le tout pendant une heure dans un petit ballon muni d'un appareil à rétrogradation *complète*, c'est-à-dire ramenant constamment dans le ballon, à l'état de liquide condensé, les vapeurs qui s'en dégageaient par l'ébullition.

On a distillé le lendemain, et le produit condensé, après avoir été déshydraté aussi bien que possible, bouillait très-régulièrement vers 79 degrés, et rappelait parfaitement, par l'ensemble de ses propriétés, l'alcool vinique ordinaire.

Nous avons trouvé, pour sa densité à zéro, 0,822.

L'un de nous avait trouvé, il y a longtemps, pour la densité à zéro de l'alcool vinique absolu, 0,815.

La petite différence observée peut être attribuée à la présence d'une minime quantité d'eau qui se trouverait, d'ailleurs, indiquée par la faible surélévation observée dans la température d'ébullition (79 degrés au lieu de 78°,4).

La persistance de cette petite quantité d'eau peut s'expliquer par la plus grande difficulté qu'on éprouve à déshydrater complétement une petite quantité d'un liquide si avide d'eau et qu'on tient à ménager dans les limites du possible.

Le sel de potasse, provenant du traitement dont il a été question plus haut, a été soumis à l'action de l'acide sulfurique concentré. Il s'en est séparé, par distillation, un liquide offrant les caractères les plus importants de l'acide acétique.

Le liquide acide ainsi obtenu a été neutralisé par de la baryte, et le sel de baryte a été employé pour éthérifier de l'alcool vinique pur, sous l'influence de l'acide sulfurique, en ayant soin de mettre une quantité d'alcool insuffisante, en vue d'obtenir une éthérification plus compléte de ce dernier.

On a pu obtenir ainsi un liquide éthéré qui, après sa purification, rappelait tout à la fois l'acétate éthylique et le produit primitif. Il bouillait, comme ce dernier, un peu au dessus de 72 degrés.

Nous avons trouvé, pour sa densité à zéro, 0,904.

L'un de nous avait trouvé, en 1845, pour la densité de l'acétate éthylique pur, le nombre 0,906, résultat presque identique.

Une détermination directe de la densité de la substance qui fait l'objet de cet examen nous a donné 0,903 à zéro.

Le doute n'est plus permis.

Nous avons encore soumis à une autre épreuve l'alcool extrait de notre produit éthéré : nous l'avons transformé en iodure dont nous avons pris avec soin la densité. Nous avons trouvé ainsi

à 0°	1,979
à 30,4.........	1,907

L'un de nous avait trouvé, pour l'iodure éthylique préparé sur une grande échelle et purifié avec soin,

à 0°	1,976
à 30,4.........	1,906.

Les résultats sont complétement confirmatifs des précédents.

Il resterait à expliquer maintenant l'origine de l'acétate éthylique dans les produits de la fermentation alcoolique.

L'existence de l'aldéhyde dans ces produits est un fait incontestable : cette aldéhyde peut, au contact de l'air, se

transformer en acide acétique aux dépens de l'oxygène de l'air, et cet acide acétique peut, au moment de sa production, éthérifier l'alcool avec lequel il se trouve en contact.

Ou bien l'aldéhyde pourrait, par une simple transformation moléculaire isomérique, passer à l'état d'acétate éthylique, comme la formule $2C^4H^4O^2 = C^4H^3O^3, C^4H^5O$ en indique la possibilité.

Cette transformation, si réellement elle a lieu, doit être accompagnée d'un notable dégagement de chaleur, car la densité de l'aldéhyde étant exprimée à zéro par 0,806, tandis que celle de l'acétate éthylique s'élève à 0,906, l'accroissement de densité, qui s'élève ici à 12 pour 100, ne peut avoir lieu que par suite d'un rapprochement des molécules, habituellement accompagné d'un dégagement de chaleur.

En séparant l'aldéhyde des alcools mauvais goût de tête de rectification, nous avons souvent constaté, dans les mélanges condensés vers 65 à 70, un réchauffement spontané très-notable, et nous devons ajouter que l'acétate éthylique séparé dont il est ici question se trouvait dans des produits de même ordre. Est-il le résultat d'une transformation isomérique de cette nature? N'a-t-il été qu'un simple témoin passif d'un phénomène de disssolution avec dégagement de chaleur, mais sans transformation dans la nature des matières en contact?

C'est ce qu'il nous serait assez difficile de trancher actuellement; de nouvelles expériences seules pourront élucider la question. Le seul fait incontestable aujourd'hui, c'est l'existence de l'acétate éthylique dans les produits de la rectification des alcools de fermentation de la betterave, des grains et de la mélasse.

Enfin nous avions retiré de ces produits mauvais goût plusieurs centaines de grammes d'une huile essentielle particulière, dont nous complétons l'étude en ce moment, et qui ne paraît pas spéciale aux trois-six de betteraves, mais

qui se retrouve également dans les mauvais goût de queue de rectification des flegmes de grains.

Ce n'est qu'après nous être assurés ainsi d'une quantité assez considérable de ces diverses substances, amenées à un degré suffisant de pureté, que nous avons cru pouvoir en entreprendre avec quelque chance de succès une étude plus circonstanciée, dont nous allons maintenant rendre compte (¹).

I.

ALCOOL PROPYLIQUE.

En 1853 (²), M. Chancel annonça « qu'ayant eu à sa disposition des quantités considérables de résidus de la distillation des esprits de marc, il en a particulièrement examiné les parties volatiles, et qu'il a réussi à en extraire l'*alcool propionique*.

» Pour y parvenir, il a rectifié à plusieurs reprises, et purifié par une méthode encore inédite, *dont il s'est jusqu'à présent réservé le secret*, les premières portions de la distillation de ces résidus.

» Après avoir agité le produit avec du carbonate de potasse, pour le déshydrater en plus grande partie, il l'a abandonné pendant vingt-quatre heures sur de l'hydrate de potasse fondu, et distillé sur cet agent. Il a obtenu ainsi un liquide entièrement limpide, plus léger que l'eau, d'une odeur de fruits enivrante, soluble dans l'eau, sans cepen-

---

(¹) La plupart des résultats dont il va être question dans ce Chapitre ont été communiqués, par parties, dans le courant des années 1868 et 1869, soit à l'Académie des Sciences de l'Institut, soit à l'Académie de Caen, soit dans les réunions des Sociétés savantes à la Sorbonne.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XXXVII, p. 110.

dant l'être en toutes proportions, bouillant à 96 degrés, ayant pour densité de vapeur 2,02. »

Lorsque nous avons extrait pour la première fois l'alcool propylique des résidus de la rectification des trois-six de betteraves au commencement de l'année 1867, la plupart des chimistes allemands qui s'occupent de chimie organique conservaient encore des doutes sur l'existence de l'alcool propylique comme produit de fermentation. C'est ce qui nous paraît clairement résulter des citations que nous allons emprunter au *Bulletin de la Société chimique de Paris* (1868).

Ainsi, MM. Fittig, Kœnig et Schiffer, en essayant de préparer des combinaisons propyliques normales, n'avaient obtenu que des résultats douteux [1].

M. Mendelejeff n'avait pu obtenir l'alcool propylique des produits de la fermentation, et *se croyait en droit de conserver des doutes sur sa production* pendant la fermentation alcoolique.

M. Schohlemher, après avoir essayé de transformer les combinaisons actuellement désignées sous le nom d'*isopropyliques* en combinaisons propyliques normales, *croit* avoir obtenu le chlorure propylique normal.

M. Yssel de Schipper [2] a séparé de l'alcool de grains une substance distillant entre 83 et 84 degrés, qu'il présume être l'alcool propylique normal.

Transformé en iodure, ce produit lui a donné une substance éthérée bouillant entre 72 et 91 degrés. L'auteur, en se fondant sur les observations que nous venons de résumer, considère comme très-probable l'existence de l'alcool propylique de fermentation.

M. Yssel de Schipper a raison de croire à l'existence de l'alcool propylique comme produit de fermentation alcoo-

---

(1) *Zeitschrift für Chemie* (nouv. série, t. IV, p. 41).
(2) *Ibid*, t. IV, p. 350.

lique; mais nous ne pensons pas que le fait résulte bien clairement des expériences dont il vient d'être question : qu'est-ce, en effet, qu'un produit bouillant entre 72 et 91 degrés, sinon un mélange qui peut être complexe et qu'il aurait fallu purifier avant d'en pouvoir affirmer la nature chimique? D'ailleurs, nous verrons bientôt que l'iodure propylique bout réellement à 104°,5 et non entre 72 et 91 degrés.

Nous avons obtenu, dans nos premiers essais de préparation de ce composé, des produits bouillant entre 92 et 95 degrés, dans lesquels se trouvaient en mélange des iodures éthylique, propylique, butylique et amylique. Ce mélange, obtenu par l'éthérification d'un produit bouillant vers 85 ou 86 degrés, que nous avions d'abord pris pour de l'alcool propylique, a été pour nous, alors, une cause d'embarras réel, dont nous n'avons pu sortir qu'au moment où nous avons reconnu la complexité de cette dernière substance, dont la température d'ébullition se tient assez remarquablement stable vers 85 ou 86 degrés [*voir* première Partie, p. 252 ([1])].

Nous avons déjà signalé, dans la première Partie de notre travail (p. 253), la possibilité de représenter par les mêmes proportions centésimales de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, certaines espèces chimiques bien définies ou des mélanges divers à proportions définies de plusieurs espèces distinctes.

Nous en citerons encore quelques exemples, qui nous paraissent propres à montrer une fois de plus les erreurs dans lesquelles on pourrait tomber si l'on s'en rapportait seulement, en pareil cas, à l'analyse centésimale faite sur un échantillon prélevé sur une quantité de matière trop petite pour en étudier avec certitude les propriétés physiques principales.

([1]) Ce mélange est doué d'une odeur spéciale, qui rappelle celle de la cire brute avant sa fusion.

C'est ainsi que la formule

$$6C^4H^6O^2 = C^6H^8O^2 + C^8H^{10}O^2 + C^{10}H^{12}O^2 + 6HO$$

nous montre qu'un mélange d'alcool propylique, d'alcool butylique, d'alcool amylique et d'eau peut simuler la composition de l'alcool vinique.

De même la formule

$$11C^6H^8O^2 = 3C^4H^6O^2 + 3C^8H^{10}O^2 + 3C^{10}H^{12}O^2 + 4HO$$

montre qu'un mélange d'alcool vinique, d'alcool butylique, d'alcool amylique et d'eau peut simuler la composition de l'alcool propylique.

De même encore la formule

$$2(C^6H^8O^2, HO) = 3C^4H^6O^2$$

nous montre que l'alcool propylique monohydraté, qui bout vers 85 degrés, est *isomère* avec l'alcool vinique.

Enfin M. Berthelot, en faisant agir, au contact de l'acide sulfurique concentré, du gaz propylène, a constaté que celui-ci est absorbé alors avec dégagement de chaleur. En étendant d'eau l'acide saturé, puis en distillant avec du carbonate de potasse le produit séparé, il a obtenu un liquide inflammable, bouillant à 86 degrés, qu'il considère comme étant de l'alcool propylique.

On peut se demander d'abord, à l'occasion de la question qui nous occupe, s'il serait possible de se rendre aisément compte de la production de l'alcool propylique pendant la fermentation alcoolique, en même temps que l'alcool ordinaire, et par une transformation simple des mêmes éléments ; en d'autres termes, pourrait-on se rendre aisément compte d'une transformation du sucre en alcool propylique sous l'influence de l'eau, d'un ferment et d'une température convenable ?

Si, sans nous expliquer sur les conditions les plus propres à favoriser les transformations de ce genre, nous nous bor-

nons à formuler une simple explication théorique du fait, nous trouverons que la formule générale

$$nC^{12}H^{12}O^{12} = 4C^{2n}H^{2n+2}O^2 + 4nCO^2 + 4(n-2)HO \quad (^1)$$

rendrait compte, non-seulement de la transformation du sucre en alcool propylique, mais de sa transformation en alcool normal quelconque. En effet, si, dans cette formule, nous supposons $n = 1$, on obtient

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 4C^2H^4O^2 + 4CO^2 - 4HO,$$

pour exprimer la possibilité d'une transformation du sucre en alcool *méthylique* et acide carbonique avec fixation d'eau.

En supposant $n = 2$, on trouve

$$2C^{12}H^{12}O^{12} = 4C^4H^6O^2 + 8CO^2 \pm 0HO,$$

qui exprime la possibilité de la transformation du sucre en alcool *vinique* et acide carbonique, sans fixation ni élimination d'eau.

Si, dans cette même formule, nous supposons $n = 3$, elle devient

$$3C^{12}H^{12}O^{12} = 4C^6H^8O^2 + 12CO^2 + 4HO,$$

qui exprime que *le sucre, en perdant les éléments d'une certaine quantité d'eau, pourrait se transformer complétement en alcool propylique et acide carbonique.*

---

(1) On sait que l'alcool méthylique ou esprit de bois s'obtient habituellement par la distillation sèche du bois en vase clos; on peut s'expliquer sans difficulté cette transformation de la cellulose par la formule

$$C^{12}H^{10}O^{10} = 4C^2H^4O^2 + 4CO^2 - 6HO,$$

en se rappelant qu'il se dégage toujours de l'eau pendant la distillation; on s'expliquerait tout aussi facilement la production de l'alcool propylique, dans les mêmes circonstances, par la formule

$$3C^{12}H^{10}O^{10} = 4C^6H^8O^2 + 12CO^2 - 2HO,$$

et, en général, la production d'un alcool quelconque aux dépens de la cellulose par la formule générale

$$nC^{12}H^{10}O^{10} = 4C^{2n}H^{2n+2}O^2 + 4nCO^2 + 2(n-4)HO.$$

Si, dans cette même formule générale, nous supposons $n = 4$, nous trouvons

$$4C^{12}H^{12}O^{12} = 4C^{8}H^{10}O^{2} + 16CO^{2} + 8HO,$$

c'est-à-dire que l'alcool *butylique* pourrait se former aux dépens du sucre avec élimination d'eau et production d'acide carbonique.

Enfin si, pour limiter nos citations, nous supposons $n = 5$, la formule donnera

$$5C^{12}H^{12}O^{12} = 4C^{10}H^{12}O^{2} + 20CO^{2} + 12HO,$$

exprimant la possibilité d'une production d'alcool amylique et d'acide carbonique aux dépens du sucre, avec élimination d'une certaine quantité d'eau qui se formerait également aux dépens du sucre, etc.

En un mot, il est permis de dire que tous les alcools normaux peuvent être considérés comme dérivant du sucre de raisin par élimination d'acide carbonique, et fixation ou élimination d'eau; l'*alcool vinique présente ce fait singulier que le dédoublement n'exige ni fixation ni élimination d'eau.*

On peut se demander encore si l'alcool propylique ne pourrait pas dériver, dans des circonstances données, de l'alcool ordinaire, par une sorte de dédoublement qu'il resterait à expliquer, sous l'influence d'une température élevée, d'une surchauffe ou de toute autre cause.

A la rigueur, la théorie permettrait aisément de rendre compte de pareilles transformations qu'il est possible d'exprimer d'une manière générale, non-seulement pour le cas où l'alcool primitif transformé serait l'alcool vinique ordinaire, mais encore lorsque cet alcool primitif est l'alcool propylique, l'alcool butylique ou l'alcool amylique.

1er *Cas.* — L'alcool primitif étant l'alcool normal le plus simple, l'alcool méthylique.

Si, dans la formule générale

$$C^{2n}H^{2n+2}O^2 = nC^2H^4O^2 - 2(n-1)HO,$$

exprimant la transformation, nous supposons $n = 1$, on trouve l'identité

$$C^2H^4O^2 = C^2H^4O^2 \pm 0HO,$$

à laquelle nous n'avons pas besoin de nous arrêter.

Si nous y supposons $n = 2$, elle donne

$$C^4H^6O^2 = 2C^2H^4O^2 - 2HO,$$

exprimant que l'alcool ordinaire pourrait se former aux dépens de l'alcool méthylique par une simple déshydratation [1].

En supposant, dans la formule, $n = 3$, elle donne

$$C^6H^8O^2 = 3C^2H^4O^2 - 4HO,$$

c'est-à-dire que l'alcool propylique pourrait prendre naissance aux dépens de l'alcool méthylique par simple déshydratation.

Si, dans cette même formule, nous prenons $n = 4$, elle prend alors la forme

$$C^8H^{10}O^2 = 4C^2H^4O^2 - 6HO,$$

formule qui exprime la dérivation possible de l'alcool butylique par la déshydratation de l'alcool méthylique.

Enfin, dans le cas de $n = 5$, la formule

$$C^{10}H^{12}O^2 = 5C^2H^4O^2 - 8HO$$

montre que l'alcool amylique lui-même pourrait se former aux dépens de l'alcool méthylique par l'effet d'une simple soustraction d'eau convenable.

---

[1] Si l'on veut bien ne pas perdre de vue que l'alcool vinique est isomère avec l'éther méthylique normal, comme l'exprime l'égalité

$$C^4H^6O^2 = 2C^2H^3O,$$

on admettra plus facilement la possibilité de remonter, sous des influences convenables, de la série méthylique à la série éthylique.

Cette dérivation des divers alcools monoatomiques normaux aux dépens de l'un d'eux est peut-être d'autant moins improbable, que l'alcool qui sert de souche commune a une constitution moléculaire plus compliquée. Quoi qu'il en soit, nous allons examiner encore quelques-uns des cas principaux.

2e *Cas.* — L'alcool primitif étant l'alcool vinique ou éthylique (esprit de vin), la dérivation peut être représentée, d'une manière générale, par la formule

$$2C^{2n}H^{2n+2}O^2 = nC^4H^6O^2 - 2(n-2)HO.$$

En effet, si, dans cette formule, nous supposons $n = 1$, elle devient

$$2C^2H^4O^2 = C^4H^6O^2 + 2HO,$$

qui exprime la possibilité de transformer l'alcool ordinaire en esprit de bois par une convenable fixation d'eau.

Si nous y supposons $n = 2$, nous trouvons l'identité

$$2C^4H^6O^2 = 2C^4H^6O^2 \pm 0HO,$$

à laquelle nous n'avons pas besoin de nous arrêter.

En supposant $n = 3$ dans la formule générale, on a

$$2C^6H^8O^2 = 3C^4H^6O^2 - 2HO,$$

exprimant que l'alcool ordinaire, en se déshydratant partiellement, pourrait donner naissance à de l'alcool propylique.

L'hypothèse $n = 4$ conduirait à l'expression

$$2C^8H^{10}O^2 = 4C^4H^6O^2 - 4HO,$$

qui fait voir la possibilité de transformer également l'alcool ordinaire en alcool butylique, par une déshydratation ménagée. Cette transformation serait d'autant plus curieuse que l'alcool butylique est *isomère* avec l'éther vinique

(oxyde d'éthyle), puisqu'on a

$$C^8H^{10}H^2 = 2C^4H^5O.$$

Enfin, si nous examinons le cas de $n = 5$, la formule générale nous donne

$$2C^{10}H^{12}O^2 = 5C^4H^6O^2 - 6HO,$$

c'est-à-dire que l'alcool amylique pourrait dériver de l'alcool ordinaire par une simple élimination d'eau.

Il semblerait résulter, *à priori*, des formules qui précèdent, la possibilité d'obtenir les alcools propylique, butylique et amylique par des opérations analogues à celles qui sont suivies dans la préparation de l'éther; il y aurait donc lieu de faire une étude attentive des résidus de fabrication d'éther sulfurique, et en général des produits de la réaction de l'acide sulfurique plus ou moins concentré sur l'alcool vinique. Nous nous en occupons.

3e *Cas.* — L'alcool propylique étant le point de départ, la formule générale

$$3C^{2n}H^{2n+2}O^2 = nC^6H^8O^2 - 2(n-3)HO$$

va nous montrer, en effet, qu'on peut en faire dériver tous les alcools monoatomiques normaux par une simple déshydratation pour les alcools plus complexes, et par fixation d'eau pour les alcools inférieurs. Ainsi, en supposant, dans cette formule, $n = 1$, elle donne

$$3C^2H^4O^2 = C^6H^8O^2 + 4HO,$$

qui exprime la possibilité de la formation de l'alcool méthylique par hydratation de l'alcool propylique.

En y supposant $n = 2$, la formule générale donne

$$3C^4H^6O^2 = 2C^6H^8O^2 + 2HO,$$

qui permet de comprendre la formation de l'alcool vinique par hydratation de l'alcool propylique.

Nous ne citerons que pour mémoire l'identité

$$3C^6H^8O^2 = 3C^6H^8O^2 \pm o HO,$$

qui correspond à l'hypothèse $n = 3$.

Si, dans cette même formule générale, on suppose $n = 4$, on trouve

$$3C^8H^{10}O^2 = 4C^6H^8O^2 - 2HO,$$

exprimant la possibilité de faire dériver l'alcool butylique de l'alcol propylique, par une simple élimination d'eau.

Enfin, en supposant $n = 5$, la formule générale devient

$$3C^{10}H^{12}O^2 = 5C^6H^8O^2 - 4HO,$$

exprimant la possibilité de transformer l'alcool propylique en alcool amylique, par une simple élimination d'eau.

4e *Cas.* — Il est aisé de pressentir qu'il doit être également possible de passer de l'alcool butylique aux autres alcools monoatomiques normaux, par déshydratation s'il s'agit des alcools qui lui sont inférieurs, et par fixation d'eau pour ceux qui lui sont supérieurs. C'est ce qui résulte clairement de la formule générale

$$4C^{2n}H^{2n+2}O^2 = nC^8H^{10}O^3 - 2(n-4)HO,$$

qui donne successivement :

$$\begin{aligned}
\text{quand } n = 1, &\quad 4C^2H^4O^2 = C^8H^{10}O^2 + 6HO;\\
\text{quand } n = 2, &\quad 4C^4H^6O^2 = 2C^8H^{10}O^2 + 4HO;\\
\text{si } n = 3, &\quad 4C^6H^8O^2 = 3C^8H^{10}O^2 + 2HO;\\
\text{si } n = 4, &\quad 4C^8H^{10}O^2 = 4C^6H^{10}O^2 \pm o HO;\\
\text{et si } n = 5, &\quad 4C^{10}H^{12}O^2 = 5C^8H^{10}O^2 - 2HO.
\end{aligned}$$

Enfin nous terminerons cette revue théorique par l'expression de la possibilité de faire dériver de l'alcool amylique tous les alcools qui le précèdent dans la série ascendante des alcools monoatomiques normaux par une simple

fixation d'eau. Cette possibilité est exprimée, d'une manière générale, par la formule suivante :

$$5C^{2n}H^{2n+2}O^2 = nC^{10}H^{12}O^2 - 2(n-5)HO.$$

Si, dans cette formule, $n = 1$, elle devient

$$5C^2H^4O^2 = C^{10}H^{12}O^2 + 8HO,$$

qui exprime la dérivation de l'alcool méthylique par fixation d'eau sur l'alcool amylique.

Si nous supposons $n = 2$, nous obtenons

$$5C^4H^6O^2 = 2C^{10}H^{12}O^2 + 6HO,$$

dans laquelle nous voyons la possibilité de faire dériver l'alcool vinique de l'alcool amylique par une simple fixation d'eau.

Nous trouvons encore, dans la formule, l'expression de la dérivation de l'alcool propylique, en y faisant $n = 3$; en effet,

$$5C^6H^8O^2 = 3C^{10}H^{12}O^2 + 4HO.$$

De même pour l'alcool butylique, en supposant, dans la formule $n = 4$, puisque

$$5C^8H^{10}O^2 = 4C^{10}H^{12}O^2 + 2HO.$$

Si, prenant les choses à un point de vue plus général encore, nous cherchons à représenter ces divers modes de dérivations des alcools les uns des autres, nous trouverons qu'elles sont toutes comprises dans la formule générale

$$pC^{2n}H^{2n+2}O^2 = nC^{2p}H^{2p+2}O^2 - 2(n-p)HO,$$

dans laquelle p, en passant successivement par les valeurs entières 1, 2, 3, 4, 5, ... indiquera l'ordre successif des types alcooliques simples dont on veut faire dériver ensuite les autres, en attribuant successivement à n, pour une même valeur de p, les valeurs 1, 2, 3, 4, ...

La théorie semble donc faire pressentir que les divers

alcools monoatomiques connus pourraient se former les uns aux dépens des autres, par une simple fixation ou par une élimination d'eau; mais il reste encore à réaliser, d'une manière certaine, les conditions expérimentales et pratiques de ces transformations; la loi qui en indique la possibilité est tellement simple qu'il suffit d'appeler sérieusement sur ce point l'attention des chimistes, pour qu'il soit permis d'espérer la réalisation prochaine d'une partie de ces prévisions.

On peut dire, d'une manière générale, en théorie du moins, qu'une élimination d'eau tend à faire passer un alcool monoatomique quelconque à un type supérieur.

D'un autre côté, nous savons que, dans les fermentations vives et rapides, comme celles des grains, de la betterave, de la pomme de terre, etc., les alcools supérieurs sont beaucoup plus abondants que dans les fermentations plus lentes des jus du raisin ou de la pomme à cidre. Nous savons également que les fermentations vives et rapides ont lieu à une température plus élevée que la fermentation vinaire; qu'en outre, pour activer, dans les fermentations industrielles, la transformation du sucre, on emploie une proportion de ferment relativement considérable.

Il est donc permis de comprendre que, sous l'influence d'actions plus énergiques, le dédoublement du sucre soit plus complexe et ses transformations plus nombreuses et plus variées.

Le dégagement simultané d'acide carbonique et d'eau qui se manifeste alors rentre dans la loi la plus ordinaire des dédoublements d'un grand nombre de substances organiques, sous l'influence d'une élévation graduelle et ménagée de la température, favorisée, dans le cas actuel, par l'intervention active d'un ferment énergique.

Il existe encore, entre les divers alcools normaux eux-mêmes, et sans l'intervention d'eau ou d'autre corps, des rapports de composition assez simples qui permettent de

les faire dériver, théoriquement du moins, les uns des autres. Parmi ces relations, nous citerons les suivantes :

$$2\,C^{2n}H^{2n+2}O^2 = C^{2n-2}H^{2n}O^2 + C^{2n+2}H^{2n+4}O^2$$

et

$$3\,C^{2n}H^{2n+2}O^2 = 2\,C^{2n-2}H^{2n}O^2 + C^{2n+4}H^{2n+6}O^2.$$

Si dans la première, on fait successivement $n = 1, 2, 3, \ldots,$ on en déduit

$$2\,C^2H^4O^2 = 2\,HO + C^4H^6O^2$$
$$2\,C^4H^6O^2 = C^2H^4O^2 + C^6H^8O^2$$
$$2\,C^6H^8O^2 = C^4H^6O_2 + C^8H^{10}O^2$$
$$2\,C^8H^{10}O^2 = C^6H^8O^2 + C^{10}H^{12}O^2, \text{ etc.}$$

En faisant $n = 1, 2, 3, \ldots,$ dans la seconde, on a

$$3\,C^2H^4O^2 = 4\,HO + C^6H^8O^2$$
$$3\,C^4H^6O^2 = 2\,C^2H^4O^2 + C^8H^{10}O^2$$
$$3\,C^6H^8O^2 = 2\,C^4H^6O^2 + C^{10}H^{12}O^2, \text{ etc.}$$

Nous demandons pardon au lecteur de cette longue digression théorique, à laquelle nous nous sommes laissé entraîner ; mais nous avons pensé qu'en montrant la possibilité de la production de l'alcool propylique par un dédoublement très-simple de la matière sucrée, les considérations dans lesquelles nous sommes entrés pourraient contribuer à lever les doutes qui peuvent encore subsister au sujet de l'existence de l'alcool propylique normal comme produit de fermentation.

D'ailleurs, ce qui parle plus haut que les considérations théoriques, nous en avons isolé, en plusieurs fois, plus de trois décalitres, sans faire subir à la matière première qui le contenait en mélange aucune autre manipulation que des rectifications successives, avec rétrogradation et une déshydratation complète au moyen des mêmes agents qu'on emploie pour l'alcool vinique ordinaire.

L'étude variée d'un grand nombre de ses dérivés éthérés, sa facile transformation en acide propionique, sous l'in-

fluence des agents oxydants, ne saurait laisser de doutes à cet égard. Nous avons présenté à l'Académie des Sciences de l'Institut de France, il y a bientôt quatre ans, et remis à plusieurs de nos anciens maîtres, des échantillons parfaitement purs d'alcool propylique, d'iodure, d'acétate et de proponiate, et, depuis, nous avons préparé le valérianate, le butyrate, le chlorure, le bromure et le formiate, dont nous allons décrire successivement les propriétés essentielles.

L'alcool propylique, bien exempt de produits étrangers, bout à 98 degrés, son poids spécifique est,

à 0°	0,8198
à 9,6	0,8125
à 50,1	0,7797
à 84	0,7494

Si, au moyen de ces données, on calcule par interpolation les densités et les volumes à diverses températures, ce qui permettra d'en déduire la marche de sa contraction, en prenant pour unité son volume à 98 degrés, on trouve les résultats suivants :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes. $v_0 = 1$.	Volumes. $v_{98} = 1$.
0°	0,820	1,000	0,898
10	0,8125	1,010	0,9065
20	0,804	1,020	0,915
30	0,7955	1,031	0,925
40	0,787	1,042	0,935
50	0,779	1,053	0,945
60	0,7705	1,064	0,955
70	0,762	1,076	0,966
80	0,753	1,089	0,977
90	0,744	1,102	0,989
98	0,736	1,114	1,000

Son indice de réfraction, à la température de 9 degrés

et rapporté au milieu de l'orangé, est égal à 1,389; il n'exerce pas d'action appréciable sur la lumière polarisée, sur un parcours de 20 centimètres de longueur ([1]).

Nous avons fait un grand nombre de déterminations de la force élastique de sa vapeur à diverses températures comprises entre zéro et 98 degrés, et, au moyen de ces données, nous avons pu calculer cette force élastique de 10 en 10 degrés; nous avons résumé ces résultatsdans le tableau suivant :

Températures.	Forces élastiques.
°	mm
0	10
10	15
20	24
30	41
40	66
50	104
60	160
70	244
80	361
90	525
98	760

([1]) Dans une Note publiée dans le tome LXVIII des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, M. Chancel indiquait, pour la température d'ébullition et pour la densité de l'alcool propylique, des nombres un peu différents des nôtres; il donnait pour la température d'ébullition 97 degrés à 101 degrés; pour la densité à 13 degrés, 0,813 au lieu de 0,8095.

La différence la plus importante consiste dans la manière dont il se comporte avec la lumière polarisée; M. Chancel a trouvé qu'il est *lévogyre*; que, dans un tube de 20 *millimètres*, et à la température de 10 degrés, il dévie le plan de polarisatron de 8 degrés vers la gauche. Nous l'avons trouvé sensiblement inactif.

Il est probable que l'alcool propylique de M. Chancel diffère notablement du nôtre.

D'abord l'instabilité de la température d'ébullition paraît y indiquer la présence de produits supérieurs, et comme l'alcool butylique lui-même est inactif sur la lumière polarisée, nous serions portés à croire que, si l'alcool propionique de M. Chancel est le même que le nôtre, il pouvait contenir en mélange de l'alcool amylique.

L'odeur de l'alcool propylique, assez agréable d'ailleurs, ne rappelle guère celle d'un fruit quelconque, tandis que cette odeur de fruit, celle de l'ananas, de la banane ou des fruits mûrs du coignassier reviennent bien souvent dans la série des éthers qu'il forme, principalement dans l'acétate, dans le proponiate, dans le butyrate et dans le valérianate.

A la température ordinaire, 15 degrés, l'eau peut le dissoudre à peu près en toutes proportions. Lorsque le mélange a lieu dans le rapport de trois parties d'eau pour une d'alcool propylique, l'addition du sel en détermine la séparation presque absolue; il est donc extrêmement peu soluble dans l'eau salée. Si le mélange a lieu dans la proportion d'une partie d'alcool pour cinq parties d'eau, l'eau salée, même en présence d'un excès de sel, ne peut séparer qu'une partie de l'alcool propylique, moins des deux tiers.

Sans méconnaître l'importance des résultats constatés par l'analyse centésimale de l'alcool propylique, nous n'avons pas cru que ce caractère pût suffire pour apprécier son degré de pureté; car la composition centésimale, considérée isolément, pourrait induire en erreur sur la véritable nature de la substance à laquelle elle s'applique. En effet, l'égalité

$$3\,C^6H^8O^2 = C^4H^6O^2 + C^8H^{10}O^2$$

nous montre qu'un mélange en proportions équivalentes d'alcool vinique et d'alcool butylique peut simuler la composition centésimale de l'alcool propylique; de même aussi l'égalité

$$3\,C^6H^8O^2 = 2\,C^4H^6O^2 + C^{10}H^{12}O^2$$

nous montre que la composition centésimale de l'alcool propylique peut se représenter par celle d'un mélange de deux équivalents d'alcool vinique et d'un équivalent d'alcool amylique.

En présence de ces causes d'incertitude, dont il serait

aisé de fournir d'autres exemples [1], il est évident que l'étude des dérivés de l'alcool propylique est un des meilleurs moyens de dissiper les doutes qui pourraient encore subsister sur sa nature ou sur son existence propre comme espèce chimique. C'est cette étude qui va maintenant nous occuper.

Chlorure propylique : C^6H^7Cl.

Pour le préparer, nous avons suivi deux procédés différents.

Le premier consistait à faire passer, jusqu'à refus, de l'acide chlohydrique dans de l'alcool propylique et à distiller le mélange, après un contact plus ou moins prolongé [2].

Dans le second procédé, qui nous a semblé le plus avantageux au point de vue du rendement en chlorure, nous avons fait réagir le perchlorure de phosphore sur l'alcool propylique pur, en ayant soin de maintenir aussi basse que possible la température du mélange qu'on n'effectuait que peu à peu, en faisant tomber par petites parties à la fois le perchlorure dans l'alcool.

Nous opérions, chaque fois, sur 240 grammes d'alcool propylique et sur 168 grammes dé perchlorure de phosphore, et pour éviter le désagrément et les inconvénients qui résultent de la volatilité et de l'altérabilité à l'air du perchlorure de phosphore et en même temps pour nous soustraire aux ennuis d'un dégagement libre d'acide chlorhydrique, nous adaptions, à la tubulure de la cornue contenant l'alcool, une allonge munie, à son goulot, d'un bouchon traversé, à frottement doux, par une baguette de verre plein. Cette baguette, qui bouchait presque exactement la

---

(1) *Voir* p. 253 et 254.

(2) L'alcool propylique pur et anhydre peut dissoudre, à saturation, environ 58 pour 100 de son poids d'acide chlorhydrique gazeux; sa densité subit, par suite de cette dissolution, un accroissement assez considérable.

queue de l'allonge, s'y mouvait comme un piston un peu libre.

Après avoir mis dans l'allonge, en une seule fois, la totalité du perchlorure de phosphore et adapté le bouchon, on pouvait faire tomber peu à peu dans la cornue le perchlorure de l'allonge, par une série de mouvements alternativement ascendants et descendants de la tige de verre.

A chaque addition de perchlorure, celui-ci se dissolvait presque instantanément dans le liquide où il se produisait une vive réaction accompagnée d'un sifflement comparable à celui d'un fer rouge qu'on trempe dans l'eau.

Pour éviter, pendant cette vive réaction, des pertes du produit qu'on se proposait d'obtenir, le récipient conducteur adapté à la cornue était suivi d'une série de trois petits flacons de Woolf contenant un peu d'eau, dans laquelle se dissolvait l'acide chlorhydrique entraîné hors de la cornue, en même temps que le chlorure propylique échappé à la condensation. Ce dernier surnageait au-dessus du liquide acide des flacons. Lorsque la totalité du perchlorure de phosphore avait réagi, on retirait l'allonge qu'on remplaçait par un thermomètre, et l'on chauffait progressivement le liquide de la cornue.

L'excès d'acide chlorhydrique se dégageait d'abord, entraînant avec lui un peu de chlorure propylique que l'on condensait dans les petits flacons de Woolf énergiquement refroidis par un mélange réfrigérant.

On a mis à part le produit recueilli au-dessous de 75 degrés, puis celui qui a passé entre 75 et 90 degrés.

La reprise du second produit a donné encore une assez notable proportion du premier, auquel a été réuni le liquide éthéré surnageant condensé dans les flacons de Woolf.

Le liquide recueilli au-dessous de 75 degrés se composait principalement de chlorure propylique. Par plusieurs lavages à l'eau, on l'a dépouillé de l'acide chlorhydrique et de l'alcool propylique dont il était accompagné, puis on l'a

desséché en l'agitant, à nombreuses reprises, avec du chlorure de calcium bien sec, avec lequel on l'a encore laissé en digestion pendant vingt-quatre heures. Nous avons achevé sa purification en le rectifiant plusieurs fois de suite, avec la précaution de laisser de côté, à chaque reprise, les premières et les dernières gouttes.

Ces rectifications n'occasionnent qu'une assez faible perte, malgré la grande volatilité du produit, si l'on a soin de refroidir énergiquement les appareils condensateurs. Nous avons pu retirer ainsi environ 180 grammes de chlorure de 480 grammes d'alcool employé. Complétement purifié, le chlorure propylique est un liquide limpide, neutre, incolore, très-mobile, doué d'une odeur assez suave, quoique légèrement alliacée, comme celle de la plupart des éthers formés par la famille des chloridés. Il bout assez régulièrement à 46°,5. Il a pour densité :

à 0°	0,9156
à 19,75	0,8918
à 39	0,8671

Si, au moyen de ces données, on calcule, de 5 en 5 degrés, les densités, les volumes rapportés soit au volume à zéro, soit au volume à 46°,5 pris pour unité, on trouve pour résultats :

Températures.	Densités.	Volumes.	
		$(v_0 = 1)$.	$(v_{46,5} = 1)$.
0°	0,9156	1,000	0,9362
5	0,9096	1,0066	0,9424
10	0,9035	1,0134	0,9488
15	0,8974	1,0203	0,9552
20	0,8912	1,0274	0,9618
25	0,8849	1,0347	0,9687
30	0,8786	1,0422	0,9757
35	0,8722	1,0498	0,9828
40	0,8657	1,0576	0,9902
45	0,8592	1,0656	0,9977
46,5	0,8572	1,0681	1,000.

Si l'on soumet à la distillation le résidu restant dans la cornue quand la température a été poussée jusqu'à 90 degrés, on obtient d'abord de l'alcool propylique non attaqué, facile à purifier; puis, la température s'élevant progressivement, il arrive un moment où le résidu tend à mousser, en donnant lieu au dégagement d'une certaine quantité de gaz inflammable.

Lorsque le dégagement de gaz paraît cesser, on retire le feu. Il se produit alors une réaction très-vive, accompagnée d'une bruyante effervescence qui se continue sans feu, en donnant lieu à une abondante et rapide distillation, sans mousse.

Le liquide condensé pendant cette réaction, très-limpide et doué, à l'état brut, d'une odeur éthérée très-légèrement alliacée, insoluble dans l'eau, fera l'objet d'une étude ultérieure. Il reste habituellement dans la cornue deux couches distinctes, dont l'une, surnageant et légèrement ambrée, a quelque analogie avec la précédente; l'autre couche, plus dense, sirupeuse, excessivement acide, très-soluble dans l'eau avec un vif dégagement de chaleur, nous a paru n'être autre chose que de l'acide phosphorique hydraté presque pur.

Le gaz inflammable qui se dégage avant la réaction spontanée, traité par un volume de chlore égal au sien, à une lumière diffuse très-faible, se combine rapidement avec lui, en dégageant de la chaleur et en donnant un produit liquide beaucoup plus dense que l'eau, ayant beaucoup de ressemblance avec la liqueur des Hollandais. Nous y reviendrons bientôt.

Bromure propylique : C^6H^7Br.

Pour le préparer, on met d'abord, dans un ballon à long col, 100 parties d'alcool propylique pur, puis, *alternativement et par très-petites quantités à la fois*, 15 parties de phosphore et 140 à 145 parties de brome. On doit avoir

soin, pendant toute la durée de l'opération, que le phosphore soit constamment en excès sensible par rapport au brome, pour éviter la possibilité d'actions secondaires de nature à introduire d'autres composés bromés que celui qu'on se propose d'obtenir. La réaction ne devient active que lorsque le phosphore est entré en fusion, parce qu'on peut alors multiplier davantage le contact par l'agitation du mélange. Il faut éviter encore, avec le plus grand soin, à chaque addition de brome, d'en laisser parvenir à la fois une trop grande quantité au contact du phosphore, pour prévenir l'inflammation de ce dernier et les accidents qui pourraient en être la conséquence. On prévient ces chances d'inflammation en imprimant au liquide contenu dans le ballon un mouvement giratoire, qui, en disséminant le brome, qu'on a d'ailleurs le soin de faire couler le long des parois, rend la réaction moins vive et moins instantanée. Par l'agitation, le mélange se décolore presque complétement en quelques instants, et, vers la fin de l'opération, il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique, parce qu'on s'est arrangé, dans le choix des proportions de matières premières, de manière à obtenir cet acide en excès sensible.

On distille une première fois le produit brut de la réaction et l'on recueille tout ce qui passe au-dessous de 110 degrés. Après refroidissement du résidu, on le traite par son volume d'eau froide, et l'on agite bien le mélange. Il s'en sépare ordinairement encore une certaine quantité de bromure propylique qui se rassemble au fond du vase et qu'on isole au moyen d'un entonnoir à robinet. On le soumet ensuite à la distillation, comme le premier, en recueillant tout ce qui passe au-dessous de 110 degrés. Le nouveau résidu ne contient plus que des traces de bromure, et peut être abandonné. On lave à deux reprises, avec un peu d'eau, le produit recueilli au-dessous de 110 dégrés, pour le dépouiller de l'acide qui s'y trouve; on le décante et on le

dessèche au moyen du chlorure de calcium ; on le soumet ensuite à une série méthodique de rectifications successives, en ayant soin de mettre de côté, comme moins pures, dans chaque rectification, les premières et les dernières gouttes. On obtient ainsi un produit limpide, mobile, incolore, doué d'une odeur éthérée assez agréable, quoiqu'il conserve toujours cette odeur très-légèrement alliacée qui paraît être un caractère de famille pour les chlorures, bromures et iodures éthérés. Le bromure propylique bout à 72 degrés sous la pression ordinaire. Au contact de l'air et surtout de l'air un peu humide, il se colore à peu près comme les bromures correspondants de l'éthyle et du méthyle. Son poids spécifique est :

à 0°................	1,3497
à 30,15.............	1,301
à 54,2..............	1,2589.

Par un calcul d'interpolation très-simple, nous pouvons déduire, de ces nombres, les poids spécifiques de 10 en 10 degrés, depuis zéro jusqu'à 72 degrés, ainsi que les volumes rapportés soit au volume à zéro, soit au volume à 72 degrés pris pour terme de comparaison et pour unité. On obtient ainsi les nombres suivants :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes ($v_0 = 1$).	($v_{72} = 1$).
0°.........	1,3497	1,000	0,9089
10.........	1,3338	1,0119	0,9197
20.........	1,3175	1,0248	0,9311
30.........	1,3008	1,0376	0,9430
40.........	1,2837	1,0514	0,9555
50.........	1,2662	1,0659	0,9686
60.........	1,2485	1,0811	0,9825
70.........	1,2304	1,0970	0,997
72.........	1,2267	1,1003	1,000.

Comme pour la plupart des autres liquides étudiés à ce

point de vue, le coefficient de la dilatation paraît augmenter rapidement, à mesure que la température s'élève.

Iodure propylique, C^6H^7I.

Pour le préparer, nous avons introduit, dans une cornue, 100 parties d'alcool propylique pur et 185 parties d'iode, puis nous y avons ajouté, par très-petites parties à la fois, 18 parties de phosphore ([1]). A chaque addition de cette substance, il se produisait une vive réaction, avec dégagement de chaleur, et nous avions à peine employé 1gr,5 ou 2 grammes de phosphore, que l'iode, qui d'abord occupait le fond du liquide, s'y était entièrement dissous. Après l'addition de la totalité du phosphore, la liqueur finit par se décolorer presque entièrement, et l'on vit s'en séparer deux couches distinctes, dont l'une, de beaucoup la plus abondante et occupant la partie inférieure, consistait principalement en iodure propylique. On l'a séparée à l'aide d'un entonnoir, et, après un premier lavage avec une petite quantité d'eau, on a obtenu, comme rendement brut :

dans une première opération, 235 d'iodure;
dans une deuxième opération semblable, 237.

(La théorie donne environ 270 d'iodure pour 100 d'alcool propylique.)

Pour débarrasser le liquide éthéré des dernières traces d'acide, on lui a fait subir un nouveau lavage avec de l'eau contenant un peu de carbonate de soude en dissolution; on l'a ensuite dépouillé d'eau par du chlorure de calcium bien sec. Après plusieurs rectifications méthodiques successives, en rejetant, à chaque fois, les premières et les dernières gouttes, on a obtenu un produit limpide, incolore, doué de cette suave odeur un peu sucrée, très-légèrement alliacée,

([1]) Nous avons reconnu, plus tard, que 15 parties suffisaient largement.

que l'on retrouve dans tous les iodures éthérés analogues, même lorsqu'on n'a pas fait intervenir le phosphore dans leur préparation.

Il bout régulièrement entre 104°,25 et 104°,5. Exposé à l'air ou conservé dans des flacons mal bouchés ou incomplétement remplis, l'iodure propylique se colore peu à peu, comme tous les iodures analogues, par suite de la décomposition d'une petite quantité d'éther, qui met en liberté une quantité correspondante d'iode doué d'un pouvoir colorant considérable.

Composition.

Éther employé............	1^{gr},586	
Iodure d'argent obtenu.....	2,195	Pour 100.
Iode correspondant........	1,185	74,70
Une seconde analyse a donné.		74,56
Moyenne..............		74,68

Le calcul donne 74,56 pour 100.

Densité de vapeur observée........	5,69
Densité calculée..................	5,85

Son poids spécifique, rapporté à celui de l'eau pris pour unité, a été trouvé :

à 0°........................	1,7842
à 9,1........................	1,7674
à 52,6........................	1,6843
à 75,3........................	1,6373 [1]

Si, au moyen de ces données, on calcule, de 10 en 10 de-

[1] On trouve, dans la *Chimie* de Pelouze et Fremy, 90 degrés pour la température d'ébullition de cette substance; M. Chancel a donné tout récemment de 99 à 101 degrés, et M. Rossi vient de donner, pour cette température d'ébullition, 102 degrés, sous la pression de $0^{m},752$, et pour sa densité à zéro 1,782. Ces divers nombres, à l'exception du premier, ont été publiés postérieurement aux nôtres.

grés, le poids spécifique et le volume rapporté soit au volume à zéro, soit au volume à 104°,5, on trouve :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes. ($v_0 = 1$).	($v_{104,5} = 1$).
0°........	1,7842	1,000	0,8834
10........	1,766	1,010	0,8924
20........	1,747	1,021	0,902
30........	1,728	1,0324	0,912
40........	1,7085	1,044	0,922
50........	1,689	1,056	0,933
60........	1,669	1,069	0,944
70........	1,6485	1,082	0,956
80........	1,6275	1,096	0,968
90........	1,6065	1,1105	0,981
100........	1,5855	1,125	0,994
104,5.....	1,576	1,132	1,000

Formiate propylique : C^2HO^3, C^6H^7O.

Pour l'obtenir, on a mis dans une cornue 240 parties d'alcool propylique et 275 parties de formiate de soude presque sec, puis on a versé peu à peu dans le mélange, par petites quantités à la fois, 320 parties d'acide sulfurique ordinaire; il s'est dégagé beaucoup de chaleur à chaque addition partielle d'acide, et lorsqu'on en eut ajouté environ 300 parties, la réaction devint assez vive pour qu'il se manifestât, dans le mélange, une ébullition spontanée, pendant laquelle il distilla une fraction notable du liquide. Lorsque cette effervescence fut apaisée, on versa dans la cornue, avec le liquide condensé, le reste de l'acide, et l'on attendit environ vingt minutes que la réaction se terminât.

Le produit brut décanté, réuni à celui qu'un lavage du résidu permit d'y ajouter, dépassait en poids le rendement théorique, par suite de la présence d'un peu d'acide sulfurique et d'un peu d'eau. Après une première rectification

ménagée, faite en vue de dépouiller de la plus grande partie de ses impuretés le liquide éthéré brut ainsi obtenu, on l'a déshydraté par du chlorure de calcium sec, après lui avoir enlevé, par une très-petite quantité de carbonate de potasse en dissolution, ce qui pouvait y rester d'acide; on l'a soumis ensuite à une série méthodique de rectifications successives en mettant à part, dans chacune de ces opérations, les premières et les dernières parties condensées. On a ainsi obtenu un liquide limpide, incolore, doué, lorsqu'on le respire mélangé de beaucoup d'air, d'une assez agréable odeur de fruits, rappelant celle de certaines poires d'été; mais cette odeur est beaucoup moins agréable lorsqu'on respire la vapeur éthérée en trop grande quantité à la fois.

Le formiate propylique bout vers 82°,5 à 83 degrés, très-sensiblement à 82°,7; il a pour poids spécifique : à zéro, 0,9188; à 38°,5, 0,8761; à 72°,5, 0,835.

En calculant de 10 en 10 degrés, au moyen de ces données, les poids spécifiques et les volumes rapportés soit au volume à zéro, soit au volume à 82°,7 pris pour unité, on obtient les nombres suivants :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes. ($v_0 = 1$).	Volumes. ($v_{82,7} = 1$).
0°	0,9188	1,000	0,895
10	0,9087	1,012	0,9062
20	0,8976	1,0246	0,9174
30	0,8864	1,0376	0,929
40	0,875	1,051	0,941
50	0,8633	1,0653	0,954
60	0,8513	1,0803	0,9673
70	0,839	1,0961	0,9815
80	0,8268	1,1123	0,9966
82,7	0,8235	1,1168	1,000

Le formiate propylique est isomère avec l'aldéhyde vinique; on a, en effet,

$$C^2HO^3, C^6H^7O = 2C^4H^4O^2.$$

Acétate propylique : $C^4H^3O^3, C^6H^7O$.

Pour le préparer, on a mis dans une cornue 200 grammes d'alcool propylique et 400 grammes d'acétate de soude sec, puis on y a versé peu à peu, et par petites quantités à la fois, 460 grammes d'acide sulfurique ordinaire. Le mélange est devenu d'abord pâteux, et la température s'élevait beaucoup à chaque addition partielle d'acide sulfurique. Après s'être ensuite fluidifié, vers la fin des additions d'acide, le mélange s'est séparé en deux parties dont l'une, entièrement liquide, s'est rassemblée à la surface, et dont l'autre s'est rassemblée au fond de la cornue, sous la forme d'une masse saline très-cohérente, un peu spongieuse.

Après avoir séparé par distillation une partie du liquide éthéré surnageant, on a isolé le reste par décantation, en ajoutant un peu d'eau dans la cornue.

On a neutralisé, au moyen d'eau très-légèrement alcalisée par du carbonate de soude, l'acide entraîné avec l'éther, puis on a déshydraté ce dernier par du chlorure de calcium sec. En le soumettant alors à une série méthodique de rectifications successives, avec la précaution de mettre à part, à chaque fois, les premières et les dernières gouttes, on a obtenu un liquide éthéré très-limpide, incolore, doué d'une odeur de fruits très-agréable, quoique étourdissante, bouillant à 103 degrés [1]. Nous avons trouvé pour son poids spécifique :

à 0°	0,910
à 42,5	0,8627
à 84,6	0,8128

[1] M. Chancel avait d'abord dit qu'il bouillait vers 90 degrés; il a donné ensuite, tout récemment, 102 degrés. — M. Rossi indique 102 degrés sous la pression de 750 millimètres, et pour son poids spécifique à zéro, 0,913.

Si, au moyen de ces données, on calcule de 10 en 10 degrés les poids spécifiques et les volumes rapportés soit au volume à zéro, soit au volume à 103 degrés pris pour unité, on trouve :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes.	
		$(v_0 = 1)$.	$(v_{103} = 1)$.
0°	0,910	1,000	0,8685
10	0,899	1,0122	0,879
20	0,888	1,0248	0,890
30	0,8765	1,0376	0,901
40	0,8655	1,0508	0,9126
50	0,8545	1,065	0,925
60	0,8425	1,0801	0,938
70	0,8305	1,0957	0,9515
80°	0,8185	1,1118	0,9655
90°	0,8065	1,1283	0,980
100°	0,794	1,1461	0,9953
103°	0,7903	1,1515	1,000

Propionate propylique : $C^6H^5O^3, C^6H^7O$.

Pour obtenir cet éther, nous avons fait réagir, sur de l'alcool propylique pur, un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu. La température s'élève beaucoup, si l'on n'a pas soin de refroidir énergiquement le mélange des corps réagissants, ou si le mélange est effectué trop rapidement. Cette élévation de température tend à diminuer la proportion de propionate propylique dont la production peut avoir lieu aux dépens des matières employées.

La réaction qui donne naissance au propionate propylique peut se formuler ainsi :

$$6C^6H^8O^2 + 4(Cr^2O^6, KO) + 16SO^3$$
$$= 12HO + 3(C^6H^5O^3, C^6H^7O) + 4(3SO^3, Cr^2O^3; SO^3, KO).$$

Après divers essais plus ou moins satisfaisants, nous

avons adopté, pour cette préparation, les dispositions suivantes.

On mélangeait d'abord 540 grammes d'acide sulfurique avec 1500 grammes d'eau ; lorsque le mélange était refroidi, on y ajoutait 254 grammes d'alcool propylique, et le tout était versé dans un grand vase à large ouverture d'environ 4 litres de capacité. Après avoir entouré le bocal d'un mélange réfrigérant, on y faisait arriver *peu à peu*, et par petites quantités à la fois, *en agitant constamment*, 370 grammes de bichromate de potasse en poudre fine.

Pour aller plus vite, on opérait à la fois sur deux bocaux semblables, placés côte à côte, et dont les agitateurs, mus dans le sens vertical, étaient rendus solidaires au moyen d'une corde enroulée sur une poulie fixe, disposition qui avait encore l'avantage de rendre l'agitation plus facile et moins pénible.

Sans la précaution de maintenir aussi basse que possible la température du mélange, et de l'uniformiser par une continuelle agitation, le rendement en produit éthéré diminuerait considérablement.

Une double opération ainsi conduite demande environ trois heures, pour l'emploi du bichromate seulement. Lorsqu'elle est terminée, le mélange étant froid, on voit se rassembler à la surface une couche de plus faible densité que le reste, et que l'on sépare au moyen d'un entonnoir à robinet. Cette couche surnageante se compose principalement de propionate propylique contenant un peu d'aldéhyde propylique et d'une petite quantité d'alcool non transformé.

En soumettant à la distillation le liquide salin restant, on en peut encore séparer une petite quantité de liquide éthéré. On peut arrêter cette distillation, lorsque les dernières gouttes condensées sont entièrement limpides, ce qui a lieu ordinairement lorsque la température de la liqueur saline acide s'est élevée jusqu'à 102 degrés environ.

Le rendement total en produit éthéré brut n'a jamais dépassé, dans nos opérations, 75 à 76 pour 100 du poids de l'alcool employé. Ce produit consistait principalement en propionate propylique et renfermait, en outre, un peu d'aldéhyde propylique et d'alcool non transformé. Soumis à une série méthodique de rectifications successives, après neutralisation et dessiccation, ce produit brut nous a donné, comme produit principal, du propionate propylique; c'est un liquide limpide, incolore, doué d'une odeur de fruits assez agréable, quoique un peu excitante, d'une saveur assez difficile à définir, bouillant régulièrement à 124°,3 sous la pression de 748 millimètres [soit environ 124°,75 sous la pression normale ([1])]. Traité par la potasse caustique hydratée, le propionate propylique ainsi obtenu nous a fourni sans peine de l'alcool propylique régénéré et du propionate de potasse dont on a pu extraire aisément de l'acide propionique.

Pour qu'il ne nous restât aucun doute sur la nature véritable de l'éther obtenu ainsi par oxydation de l'alcool propylique, nous avons éthérifié directement l'alcool propylique par l'acide propionique, sous l'influence de l'acide sulfurique, en faisant réagir de la manière suivante :

Alcool propylique........... .	75	grammes.
Propionate de potasse desséché...	175	»
Acide sulfurique...............	120	»

On versait peu à peu l'acide sulfurique dans le mélange d'alcool et de propionate, de manière à éviter un échauffement considérable. On a chauffé ensuite le mélange avec précaution, et recohobé deux fois la petite quantité de liquide condensée par distillation. On a séparé ensuite le produit éthéré surnageant, en faisant intervenir un peu d'eau pour faciliter la séparation. Rectifié à plusieurs re-

([1]) M. Chancel a donné, dans sa dernière Note, 118 à 120 degrés.

prises, après avoir été déshydraté, ce produit a donné d'abord une très-petite quantité d'alcool non éthérifié, puis un produit suave, limpide, bouillant entre 123°,5 et 125 degrés, dont on a pu retirer, par la potasse hydratée, de l'alcool propylique bouillant vers 98 degrés et de l'acide propionique.

Le propionate propylique a pour poids spécifique :

à 0°	0,9022
à 51,27	0,8498
à 100,6	0,7944
à 108,34	0,7839

Calculant, au moyen de ces données, les poids spécifiques et les volumes de 10 en 10 degrés, soit en prenant pour unité le volume à zéro, soit en prenant pour unité le volume à la température d'ébullition du liquide, on trouve :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes.	
		$(v_0 = 1)$.	$(v_{124,75} = 1)$.
0°	0,902	1,000	0,846
10	0,892	1,011	0,855
20	0,882	1,022	0,865
30	0,872	1,034	0,875
40	0,862	1,046	0,885
50	0,851	1,059	0,896
60	0,8405	1,073	0,907
70	0,830	1,087	0,919
80	0,819	1,101	0,931
90	0,807	1,117	0,945
100	0,795	1,134	0,960
110	0,782	1,153	0,976
120	0,769	1,173	0,992
124,75	0,763	1,181	1,000

Butyrate propylique : $C^8H^7O^3, C^6H^7O$.

Après avoir mis ensemble, dans une cornue, 378 grammes de butyrate de potasse desséché, en petits morceaux, et 180 grammes d'alcool propylique, on a versé sur le mélange, peu à peu et par petites parties à la fois, 295 grammes d'acide sulfurique ordinaire; la réaction, conduite avec prudence, et en ayant soin d'agiter, après chaque addition partielle d'acide sulfurique, a donné lieu à un dégagement de chaleur assez vif, qui servait d'indication pour régler ces additions successives.

Lorsqu'on en eut ainsi versé un peu plus des trois quarts, il se produisit une ébullition spontanée, à la suite de laquelle le mélange, qui était devenu assez épais et pâteux pendant la première moitié de l'opération, s'est tout à coup séparé en deux parties, dont l'une, inférieure, consistait en une masse saline un peu agglomérée, et dont l'autre, la supérieure, se composait d'un liquide éthéré très-mobile, un peu coloré en jaune-roux. On a ajouté le reste de l'acide sulfurique lorsque cette ébullition spontanée se fut calmée, puis après avoir bien agité le mélange, on l'a laissé se refroidir pendant une heure et demie environ.

On l'a décanté ensuite, encore un peu tiède, puis on a ajouté dans la cornue un peu d'eau, pour faciliter la séparation de l'éther emprisonné dans la masse saline. On a obtenu ainsi un produit total éthéré brut, dont le poids s'élevait à 382 grammes, c'est-à-dire près de 98 pour 100 du rendement indiqué par la théorie.

Soumis à une série méthodique de rectifications successives, en mettant à part les parties les plus volatiles qui contenaient encore un peu d'alcool propylique non éthérifié, et les parties les moins volatiles dans lesquelles se trouvaient, surtout dans la première rectification, des traces d'acide butyrique non combiné, le produit fourni par l'ensemble des opérations que nous venons de dé-

crire, a donné un liquide limpide, neutre, incolore, dont l'odeur, très-suave, rappelle tout à la fois celle de certains fruits et celle de la menthe poivrée. Il bout très-régulièrement à 135°,25, sous la pression de 765 millimètres, soit à très-peu de chose près à 135 degrés, sous la pression normale de 760 millimètres [1].

Soumis à l'action de la potasse hydratée, il se dédouble en butyrate de potasse et en alcool propylique régénéré.

Nous avons trouvé, pour son poids spécifique, rapporté à celui de l'eau pris pour unité :

à 0°	0,8872
à 47,24	0,8402
à 100,25	0,7842
à 128,75	0,7525

Si, au moyen de ces données numériques, on calcule de 10 en 10 degrés les poids spécifiques de cette substance et son volume, en prenant pour unité soit le volume à zéro, soit le volume à 135 degrés, on trouve :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes. ($v_0 = 1$).	Volumes. ($v_{135} = 1$).
0°	0,887	1,000	0,838
10	0,877	1,011	0,848
20	0,867	1,0225	0,858
30	0,857	1,035	0,868
40	0,847	1,0475	0,878
50	0,837	1,0605	0,889
60	0,827	1,074	0,9005
70	0,8165	1,088	0,912
80	0,806	1,102	0,9235
90	0,7955	1,116	0,936
100	0,7845	1,1315	0,949
110	0,7735	1,148	0,9625
120	0,762	1,165	0,977
130	0,751	1,183	0,9925
135	0,745	1,1922	1,000

[1] M. Chancel a donné, dans sa dernière Note, 139 à 141 degrés.

Valérianate propylique : $C^{10}H^{9}O^{3}, C^{6}H^{7}O$.

Pour préparer le valérianate propylique, on a mis ensemble, dans une cornue un peu grande, de l'alcool propylique pur et du valérianate de potasse pur et desséché, dans la proportion de 1 partie du premier pour $2\frac{1}{2}$ parties du second; on a ensuite ajouté peu à peu, et par très-petites quantités à la fois, en agitant presque constamment, de l'acide sulfurique ordinaire, dans la proportion de 150 pour 100 du poids de l'alcool employé.

L'addition lente et successive de l'acide dans le mélange avait pour but de prévenir une trop grande élévation de température, dont le moindre inconvénient pourrait être la perte d'une partie notable du produit. L'agitation du mélange pendant quelques instants, après chaque addition d'acide, avait pour but de régulariser la réaction, qui devient surtout très-vive lorsqu'on a versé environ les deux tiers de l'acide. Après avoir laissé refroidir le mélange, on a décanté le liquide surnageant auquel on a réuni ensuite le produit éthéré obtenu par le lavage du résidu salin de la cornue.

Soumis à une série méthodique de rectifications successives, le produit éthéré brut a donné :

1° Un peu d'alcool propylique hydraté non éthérifié;

2° Du valérianate propylique parfaitement limpide et incolore, bouillant très-régulièrement à 157 degrés, sous la pression de 761 millimètres;

3° Enfin une petite quantité d'un mélange de valérianate propylique et d'acide valérianique; ces deux substances se dissolvent facilement l'une dans l'autre, et au lieu d'en séparer péniblement l'éther qui s'y trouvait, nous avons préféré le réserver pour être décomposé par la potasse.

La décomposition, par la potasse caustique hydratée, d'une cinquantaine de grammes de valérianate propylique pur nous a permis de constater, d'une manière non équivoque, la nature de ses principes constituants, puisque nous

avons pu régénérer l'alcool propylique et mettre en liberté l'acide valérianique. Son odeur et sa saveur sont intermédiaires entre celles des valérianates éthylique et butylique. Lorsqu'on respire la vapeur mélangée de beaucoup d'air, son odeur rappelle celle des fruits mûrs du coignassier; ses vapeurs sont très-étourdissantes.

En prenant l'eau pour terme de comparaison, le poids spécifique du valérianate propylique est :

à 0°	0,8862
à 50,8	0,8387
à 100,15	0,7906
à 113,7	0,7755

En calculant, au moyen de ces données, de 10 en 10 degrés, les poids spécifiques, les volumes rapportés à $v_0 = 1$ et les volumes rapportés à $v_{157} = 1$, on trouve les nombres suivants :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes. ($v_0 = 1$).	Volumes. ($v_{157} = 1$).
0°	0,886	1,000	0,818
10	0,877	1,010	0,8263
20	0,868	1,021	0,835
30	0,858	1,032	0,844
40	0,849	1,0435	0,8535
50	0,839	1,055	0,863
60	0,830	1,0674	0,873
70	0,820	1,0797	0,883
80	0,8105	1,093	0,894
90	0,801	1,1065	0,905
100	0,791	1,1206	0,9165
110	0,780	1,1365	0,9295
120	0,7685	1,1535	0,9435
130	0,7565	1,171	0,958
140	0,745	1,189	0,9725
150	0,733	1,208	0,9884
157	0,725	1,2226	1,000

Aldéhyde propylique : $C^6H^6O^2$.

En soumettant à l'action combinée de l'acide sufurique faible et du bichromate de potasse, *à une basse température*, de l'alcool propylique normal préalablement purgé des autres alcools (vinique, butylique, amylique) qui l'accompagnent ordinairement, il se produit habituellement, en même temps que du propionate propylique et de l'acide propionique libre, une certaine quantité d'*aldéhyde propylique*. En outre, il reste ordinairement encore de l'alcool propylique non attaqué.

En soumettant le liquide éthéré brut à de nombreuses distillations fractionnées combinées avec la déshydratation, nous sommes parvenus à en séparer de l'aldéhyde propylique [1] parfaitement limpide, bouillant régulièrement à 46 degrés sous la pression normale, douée d'une odeur suffocante rappelant un peu celle de l'aldéhyde vinique, et si facilement acidifiable au contact de l'air, que l'une des principales difficultés de sa purification consiste à l'obtenir exempte d'acide propionique. Cette acidification a lieu bien plus promptement encore sous l'influence combinée de l'air et de la mousse de platine [2].

L'aldéhyde propylique réduit assez facilement le nitrate d'argent, en donnant lieu à un dépôt miroitant d'autant plus adhérent qu'il s'est déposé plus lentement.

Nous avons trouvé, pour son poids spécifique :

à	0°	0,832
à	9,7	0,8192
à	32,6	0,7898

[1] L'aldéhyde propylique n'étant ici qu'un produit accessoire, il va sans dire que nous ne pouvons pas donner ce procédé de préparation comme le plus avantageux qu'on puisse employer.

[2] Gerhardt dit, dans les *Suites à Berzelius*, t. II, p. 434, que l'aldéhyde propylique a une odeur agréable, éthérée; évidemment, le produit qui a servi pour l'observation de ce caractère ne pouvait être l'aldéhyde propylique.

D'où, en calculant par interpolation les densités et les volumes à diverses températures, soit en prenant pour unité le volume à zéro, soit en prenant pour unité le volume à 46 degrés, température de son ébullition :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes.	
		$(v_0 = 1)$.	$(v_{46} = 1)$.
0°	0,832	1,000	0,928
5	0,825	1,008	0,9355
10	0,819	1,016	0,943
15	0,812	1,024	0,9505
20	0,806	1,032	0,958
25	0,800	1,040	0,966
30	0,793	1,0485	0,974
35	0,787	1,057	0,982
40	0,780	1,066	0,990
46	0,773	1,077	1,000

La séparation de cette substance d'avec l'alcool propylique qui l'accompagne est longue et difficile, tant que le mélange n'est pas déshydraté ; mais cette séparation marche ensuite beaucoup plus rapidement lorsque le mélange est anhydre, et surtout lorsqu'on est parvenu à l'enrichir assez pour que l'aldéhyde prédomine largement sur l'alcool.

C'est, du reste, un fait que nous avons été à même d'observer plusieurs fois, lorsque nous avons voulu retirer, des alcools mauvais goût de tête de rectification, la petite quantité d'aldéhyde vinique qui s'y trouve habituellement et qu'ils retiennent avec énergie.

L'aldéhyde propylique peut donc être obtenue sans difficulté, de son alcool normal, par le procédé le plus ordinaire d'oxydation de ces sortes de substances, et l'ensemble de ses caractères fondamentaux la rapproche beaucoup de l'aldéhyde vinique.

Les nombres que nous venons de donner ici comme expression de ceux des caractères physiques de l'aldéhyde

propylique, susceptibles d'être formulés numériquement, diffèrent notablement de ceux qu'on a déjà donnés dans divers recueils scientifiques, avant ou après la première publication des résultats principaux de nos recherches sur les alcools. C'est ce qui nous engage à présenter une revue très-sommaire des nombres trouvés par les divers expérimentateurs qui se sont occupés de ce genre d'études.

M. Guckelberger attribue à l'aldéhyde propylique une température d'ébullition comprise entre 55 et 65 degrés, et une densité égale à 0,79 à la température de 15 degrés.

M. Chancel indique 61 à 62 degrés pour la température d'ébullition de cette substance, en ajoutant qu'elle n'a pas une odeur suffocante.

M. Rossi donne, pour la densité à 17 degrés, 0,804, et pour la température d'ébullition sous la pression de 740 millimètres, 49°,5, ce qui correspond à plus de 50 degrés sous la pression normale de 760 millimètres.

Pour rendre plus facile la comparaison de ces résultats divers, nous allons les rassembler sous forme de tableau :

Noms des observateurs.	Températures d'ébullition.	Densité.
Guckelberger.......	55 à 65°	0,79 à 15°
Chancel...........	61 à 62	»
Rossi.............	50°	0,804 à 17
Pierre et Puchot....	46	0,813 à 15

Pour plusieurs de ces nombres, il existe, entre nos résultats et ceux qu'ont donnés les autres observateurs, d'assez grandes différences; nous attribuons la principale cause de ces écarts à la différence de pureté des substances désignées ici sous le même nom, en nous fondant sur la difficulté d'obtenir des produits irréprochables, lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités de matière à la fois, ou lorsqu'on n'a pas employé, comme matière première de l'alcool propylique pur, ce qui a dû arriver plus d'une fois, puisque

l'existence de ce dernier alcool comme produit de fermentation était souvent contestée avant nos recherches sur cette matière.

Il conviendrait peut-être encore d'y ajouter les réactions secondaires qui peuvent avoir lieu, lorsqu'un produit facilement acidifiable au contact de l'air, comme l'aldéhyde propylique, se trouve mélangé avec une certaine quantité de l'alcool correspondant, ce qui est le cas le plus ordinaire pendant la purification, même lorsqu'on a employé comme matière première de l'alcool propylique préalablement purifié.

FAITS RELATIFS A LA STABILITÉ, COMME ESPÈCE CHIMIQUE DE L'ALCOOL PROPYLIQUE.

Pour compléter autant qu'il dépendait de nous l'étude de cette substance, et pour dissiper les doutes qui s'élevaient à son sujet avant nos recherches, nous l'avons étudiée à l'état de liberté, dans trois conditions bien distinctes :

1° Dans l'état où l'on peut l'isoler des produits qui l'accompagnent à l'état brut, en nous attachant avec le plus grand soin à ne lui faire subir d'autres influences que celles des agents déshydratants ordinaires et celle de rectifications successives avec ou sans rétrogradation, pour l'obtenir dans l'état de plus grande pureté possible;

2° Dans l'état où elle peut être isolée des produits qui l'accompagnent, lorsqu'elle a été soumise à l'action oxydante d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, de manière à en transformer la majeure partie en d'autres produits dérivés;

3° Dans l'état où elle peut être isolée, lorsque, après avoir été éthérifiée par oxydation, on la régénère en décomposant, par de la potasse hydratée, l'éther (propionate propylique) *préalablement purifié*.

Il est à peine besoin d'ajouter que l'alcool non attaqué

dans le deuxième cas et l'alcool régénéré dans le troisième n'étaient soumis ensuite à d'autres influences qu'à celle d'un agent déshydratant et à des rectifications successives convenablement ménagées, comme lorsqu'il s'agissait de l'alcool primitif.

Qu'il nous soit permis, avant l'exposé des résultats obtenus, de nous arrêter un instant sur quelques-unes des conséquences possibles de l'oxydation partielle ou de l'éthérification de notre alcool propylique.

Il était, jusqu'à un certain point, permis de penser que, si l'alcool primitif obtenu par des rectifications diversement conduites n'était pas rigoureusement pur, ou s'il résultait du mélange ou de l'union plus ou moins intime de composés divers isomères entre eux ou complémentaires, l'oxydation pourrait agir différemment sur chacun des composants, et qu'alors le produit résidu non altéré pourrait différer, par quelques-uns de ses caractères, du produit primitif.

Le produit brut de l'oxydation se composait, nous l'avons déjà dit page 292, de trois parties principales :

1° D'une certaine quantité d'aldéhyde propylique;

2° Du propionate propylique qui en constituait la partie la plus considérable ;

3° De l'alcool non transformé constituant le second état sous lequel nous nous proposions de l'étudier ; ajoutons encore un peu d'acide propionique, dont la majeure partie restait en dissolution dans le liquide salin qui restait au fond du vase.

Si la partie acidifiée de l'alcool primitif, ou la partie éthérifiée par combinaison avec l'acide dérivé, différait, à quelques égards, soit de l'alcool primitif lui-même, soit du résidu non oxydé ni éthérifié, en décomposant le propionate propylique par un alcali convenablement hydraté, l'alcool ainsi régénéré devait conserver des traces de cette différence, après avoir été déshydraté et purifié avec soin.

Celles des propriétés sur lesquelles ont plus particulièrement porté nos études sont :

1° La température d'ébullition,

2° La densité à zéro et à diverses températures,

3° L'indice de réfraction à une même temprérature,

4° Enfin l'action sur la lumière polarisée.

1. — *Température d'ébullition.*

L'alcool n° 1, obtenu des produits bruts de la distillation par des rectifications successives après déshydratation, avait pour :

Température d'ébullition sous la pression normale, 98,5

L'alcool n° 2, résidu de l'oxydation partielle du n° 1, 98,5

L'alcool n° 3, obtenu des éthers par révivification, 90,2

2. — *Densité.*

Températures.	N° 1.	N° 2.	N° 3.
0°	0,820	0,831	0,8263
9,6......	0,812	»	»
50,1......	0,779	»	»
51	»	0,787	0,7845
51,3......	»	»	»
81,6......	»	0,759	»
82,3......	»	»	0,7557
84	0,749	»	»

d'où l'on peut déduire, par des interpolations faciles :

Températures.	N° 1.	N° 2.	N° 3.
0°........	0,820 (1)	0,830	0,8263
25........	0,800	0,809	0,8065
50........	0,779	0,787	0,785
75........	0,758	0,765	0,763
98........	0,736	0,743	0,741

(1) Une nouvelle détermination de la densité du n° 1, faite sur un autre flacon d'alcool propylique, a donné un résultat identique avec celui-ci.

3. — *Indice de réfraction à la température de 9 degrés, rapporté au milieu de l'orangé.*

Angle du prisme employé..... 52°,22

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Déviation minima.....	23°.11′	23°.17′	23°.19′
Indice de réfraction....	13.89	13.90	13.90

4. — *Action sur la lumière polarisée.*

M. Chancel avait annoncé que l'alcool propylique est lévogyre; nous n'avons pu observer aucune action sensible sur la lumière polarisée, dans aucun de nos trois échantillons. Nous avons constaté la même nullité d'action de la part de l'alcool butylique. L'alcool amylique seul nous a offert une action sensible. Il semblerait de là résulter, ou que l'alcool propylique de M. Chancel ne serait pas le même que le nôtre, ou qu'il contenait encore en mélange certaines substances qui ne se trouvaient pas dans le nôtre.

A part quelques écarts de peu d'importance dans les densités [1], les trois échantillons d'alcool propylique soumis aux diverses épreuves que nous venons de résumer se sont conduits de la même manière, sans présenter de différences spécifiques réellement appréciables. Nous nous croyons donc suffisamment autorisés à les considérer comme une seule et même espèce chimique.

---

[1] Ces petits écarts peuvent être attribués à des traces de propionate propylique, que la quantité limitée de produit dont nous pouvions disposer n'aura pas permis de séparer des nos 2 et 3 avec une entière rigueur.

II.

ALCOOL BUTYLIQUE.

C'est en 1852 que cet alcool a été isolé pour la première fois des résidus de distillation des alcools de mélasses de betteraves par M. Wurtz, qui en a fait une étude assez détaillée.

Nous avons suivi, pour l'obtenir en abondance, une marche un peu différente de celle de M. Wurtz, et c'est surtout dans les produits de rectification qui précèdent l'apparition de l'alcool amylique que nous l'avons cherché, en ayant soin d'opérer sur des matières premières préalablement déshydratées. Certains produits mauvais goût de cette nature en contiennent quelquefois 8 ou 10 pour 100, ou même plus encore.

Il faut une rétrogradation énergique, conduire l'opération avec lenteur, et maintenir la température du rétrogradateur assez peu distante de celle de l'ébullition de l'alcool butylique, pour le séparer de l'alcool amylique qui l'accompagne ordinairement, et à une température un peu supérieure à celle de l'ébullition de l'alcool propylique, pour le séparer de ce dernier.

Ces précautions sont d'autant plus importantes, que l'on opérera sur de plus petites quantités de matières premières.

Nous avons préparé, purifié, en plusieurs reprises, plusieurs décalitres d'alcool butylique.

Nous étant trouvés ainsi en possession d'une quantité d'alcool butylique bien plus considérable que celle dont avait pu disposer M. Wurtz, nous en avons voulu profiter, sur son invitation, pour compléter ses études et surtout pour contrôler ceux des caractères physiques de plusieurs de ses principaux dérivés, qui sont susceptibles d'être

exprimés numériquement (températures d'ébullition, densités, dilatation, action de la lumière polarisée, etc.).

Nous avons trouvé, pour la température d'ébullition de l'acool butylique, 108 degrés sous la pression normale [1]. Nous avons trouvé, pour sa densité :

à 0°	0,817
à 11	0,809
à 55	0,774
à 100	0,732

On en déduit ainsi, par le calcul, les densités et les volumes de 10 en 10 degrés jusqu'à 108 degrés, soit en prenant pour unité le volume à zéro, soit en prenant pour unité le volume à 108 degrés :

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$)	Volumes. ($v_{108} = 1$)
0°	0,817	1,000	0,8861
10	0,810	1,0886	0,8938
20 [2]	0,802	1,0187	0,9027
30	0,794	1,029	0,9118
40	0,786	1,0397	0,9211
50	0,778	1,050	0,9306
60	0,770	1,061	0,940
70	0,761	1,0735	0,9514
80	0,752	1,0864	0,963
90	0,742	1,101	0,9757
100	0,732	1,116	0,989
108	0,724	1,1284	1,000

L'alcool butylique a une odeur qui semble rappeler un peu celle de la fleur du seringat.

Nous avons déterminé la force élastique de sa vapeur à

(1) M. Wurtz avait trouvé 109 degrés.

(2) Si l'on calcule par interpolation la densité à 18°,5, on trouve 0,8032, précisément le nombre donné par M. Wurtz dans son Mémoire de 1852.

diverses températures comprises entre zéro et 108 degrés; les résultats se trouvent consignés dans le tableau ci-après :

Températures.	Forces élastiques de vapeur.
0	mm
0	8
10	11
20	16
30	24
40	38
50	64
60	104
70	166
80	254
90	377
100	556
108	760

Le travail remarquable de M. Wurtz nous dispensait de faire une étude complète des principaux dérivés de l'alcool butylique; nous nous sommes bornés à préparer, comme types de comparaison communs, l'iodure et l'acétate, et nous nous sommes ensuite attachés de préférence à ceux des composés éthérés que cet habile chimiste n'avait pas préparés ni étudiés dans son important Mémoire; tels sont le chlorure, le bromure, le formiate, le proponiate, le byturate, le valérianate et l'aldéhyde butylique.

Chlorure butylique : C^8H^9Cl.

Nous avons suivi, pour sa préparation comme pour celle du chlorure propylique, deux procédés différents.

Le premier consistait à distiller, après vingt-quatre heures de contact, une dissolution saturée de gaz acide chlorhydrique dans l'alcool butylique [1]; le second pro-

---

[1] L'alcool butylique pur et anhydre peut dissoudre, à saturation, environ 37 pour 100 de son poids d'acide chlorhydrique gazeux. La dissolution

cédé consistait à traiter l'alcool butylique par le perchlorure de phosphore, en opérant le mélange peu à peu, à cause de la vivacité de la réaction, et soumettant à une série convenable de distillations fractionnées le produit de la réaction, comme nous l'avions fait pour le chlorure propylique.

Chacun de ces deux procédés fournit du chlorure butylique; mais la réaction est moins nette et le rendement moins avantageux que celui de la plupart des autres éthers que nous avons préparés.

La réaction du perchlorure de phosphore sur l'alcool butylique nous ayant donné un résultat plus satisfaisant que l'emploi de la dissolution saturée d'acide chlorhydrique gazeux, nous avons donné la préférence au premier de ces deux procédés.

Nous opérions à la fois sur environ 350 grammes d'alcool butylique et 175 grammes de perchlorure, en ayant soin d'éviter une élévation notable de température du mélange, et l'on n'ajoutait le perchlorure que par petites parties à la fois, pour éviter un dégagement trop violent de gaz acide chlorhydriqne. D'ailleurs on procédait, dans la disposition de l'appareil et dans la conduite de l'opération, de la même manière que pour la préparation du chlorure propylique (*voir* p. 279).

Lorsque la réaction était terminée, et que tout le perchlorure avait été employé, on remplaçait l'allonge au perchlorure par un thermomètre, et l'on chauffait progressivement le liquide contenu dans la cornue. Il s'en dégage d'abord de l'acide chlorhydrique gazeux, entraînant avec lui un peu de chlorure butylique, que l'on a soin de condenser dans une série de petits flacons de Woolf contenant un peu d'eau, adaptés au récipient condensateur, et qu'on entoure d'un mélange réfrigérant.

---

donne lieu à un dégagement considérable de chaleur, et la densité du liquide éprouve une augmentation assez considérable.

La température, dans la cornue, s'élève graduellement; le liquide qui distille au-dessous de 75 degrés est presque entièrement composé de chlorure butylique.

Celui qui passe entre 75 et 90 degrés peut encore en fournir une quantité notable, en le reprenant méthodiquement plusieurs fois de suite.

Le liquide condensé entre 90 et 105 degrés n'en contient presque plus, et renferme beaucoup d'alcool butylique non transformé.

Enfin, ce qui vient après, jusqu'à 120 ou 125 degrés, se compose presque exclusivement d'alcool butylique.

On reprend une première fois les produits condensés entre 90 et 105 degrés, ce qui fournit une quantité notable de liquide distillable au-dessous de 90 degrés, qu'on réunit à celui qui a passé entre 75 et 90 degrés.

Repris lui-même à son tour plusieurs fois de suite, le liquide recueilli entre 75 et 90 degrés fournit une quantité assez considérable de matière distillable au dessous de 75 degrés.

On lave à deux reprises, avec environ 25 pour 100 d'eau, après y avoir ajouté la couche supérieure du liquide condensé dans les petits flacons de Woolf, le liquide total ainsi obtenu, pour le dépouiller de l'acide qu'il tient en dissolution; on le dessèche ensuite, en l'agitant à nombreuses reprises avec du chlorure de calcium bien desséché, mélangé de marbre en poudre, sur lequel on le laisse digérer pendant vingt-quatre heures. Enfin on le soumet à une série méthodique de rectifications successives.

Les reprises doivent être, dans le cas actuel, plus nombreuses que lorsqu'il s'agissait du chlorure propylique, parce que l'alcool butylique, beaucoup moins soluble dans l'eau que l'alcool propylique, est beaucoup plus difficilement entraîné par les lavages, et que la séparation en a dû être faite principalement par les rectifications successives.

Nous avons préparé ainsi, en plusieurs fois, environ 650 grammes de chlorure butylique.

C'est un liquide très-mobile, incolore, parfaitement limpide, doué d'une odeur éthérée assez agréable quoique très-légèrement alliacée. Sa vapeur laisse dans la bouche une saveur un peu sucrée; il bout à 69 degrés sous la pression ordinaire. Nous avons trouvé, pour son poids spécifique :

à 0°	0,8953
à 27,8	0,8651
à 59	0,8281 [1]

Si, au moyen des données qui précèdent, on calcule de 10 en 10 degrés les poids spécifiques et les volumes rapportés soit au volume à zéro pris pour unité, soit au volume à la température d'ébullition, on trouve les nombres ci-après inscrits :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes. ($v_0 = 1$).	($v_{69} = 1$).
0°	0,8953	1,000	0,9111
10	0,8847	1,0119	0,9219
20	0,8738	1,0245	0,9334
30	0,8626	1,0378	0,9455
40	0,8511	1,0519	0,9583
50	0,8392	1,0668	0,9719
60	0,8269	1,0827	0,9863
69	0,8156	1,0981	1,000.

(1) Un autre échantillon, provenant d'une préparation plus ancienne, bouillant vers 71 degrés, et que nous n'avions pas jugé assez bien purifié, parce que sa préparation avait été faite sur une échelle beaucoup plus restreinte, nous avait donné pour densité :

à 0°	0,8967
à 31,75	0,8611
à 59,1	0,8288

résultats presque identiques avec les précédents, si l'on tient compte des impuretés qui avaient élevé la température d'ébullition jusqu'à 71 degrés.

En comparant, à égales distances de leurs températures d'ébullition respectives, les volumes du chlorure propylique et du chlorure butylique, et en prenant pour unités leurs volumes à ces dernières températures, on trouve :

Distances des températures d'ébullition.	Volumes du chlorure propylique.	Volumes du chlorure butylique.
0°	1,000	1,0000
10	0,985	0,9848
20	0,9708	0,9705
30	0,9572	0,957
40	0,9443	0,9443
50	0,9322	0,9322
60	0,9209	0,9208
70	0,9103	0,9101

Il serait difficile de trouver un accord plus parfait.

En continuant la distillation du liquide acide qui reste dans la cornue à 125 degrés, il s'en dégage d'abord un produit riche en alcool butylique, puis, vers 200 degrés, il ne passe presque plus rien et l'on voit apparaître des vapeurs blanches dans la cornue, et le contenu tend à produire de la mousse. En continuant le feu convenablement, il s'en dégage alors une certaine quantité d'un gaz inflammable, brûlant avec une flamme fuligineuse très-éclairante ; ce gaz peut se combiner rapidement avec son volume de chlore, sous l'influence d'une faible lumière diffuse, en dégageant de la chaleur et en donnant naissance à des gouttelettes d'aspect oléagineux et beaucoup plus dense que l'eau.

Lorsque le dégagement de gaz se ralentit, la mousse tend à augmenter un peu, et il se produit bientôt, au sein du liquide, un mouvement d'effervescence avec bruissement ; il faut se hâter alors d'enlever *tout* le feu sous la cornue ; la réaction continue, néanmoins, d'un manière bruyante, et il distille abondamment et rapidement un liquide limpide,

doué tout à la fois, à l'état brut, d'une odeur très-légèrement alliacée, et d'une odeur d'huile brute de pétrole. Pendant toute la durée de cette réaction spontanée, la température de la vapeur qui distille reste ordinairement comprise entre 135 et 138 degrés, c'est-à-dire bien inférieure à celle que possédait le liquide au moment où le contenu de la cornue manifestait une tendance à mousser. Lorsque la réaction spontanée a cessé, il reste dans la cornue deux couches, l'une supérieure, légèrement ambrée, assez mobile, insoluble dans l'eau, et douée d'une odeur assez agréable; elle peut être séparée facilement. La couche inférieure, sirupeuse, excessivement acide, très-soluble dans l'eau avec un grand dégagement de chaleur, nous a offert les caractères de l'acide phosphorique hydraté sirupeux.

Le dégagement de gaz précède toujours la réaction spontanée finale; pendant cette dernière, au contraire, loin d'avoir un excès de pression, il y a toujours tendance à l'absorption.

Nous reviendrons, très-prochainement, sur le gaz qui se dégage alors et sur les produits de la réaction spontanée.

Bromure butylique : C^8H^9Br.

Pour préparer le bromure butylique, nous avons d'abord mis, dans un ballon à long col, 120 parties d'alcool butylique purifié avec soin, puis nous avons ajouté *successivement*, et *par très-petites quantités à la fois*, 15 parties de phosphore et 140 à 145 parties de brome, en ajoutant toujours le phosphore le premier, et en ayant soin qu'il fût toujours en léger excès pendant toute la durée de la réaction.

Très-lente d'abord, lorsqu'on évite le contact direct du brome et du phosphore avant que, par l'agitation, la première de ces deux substances se soit délayée dans l'alcool

butylique, l'action ne commence à devenir un peu vive que lorsque la température s'est assez élevée pour maintenir le phosphore en fusion. Si on laissait arriver sur le phosphore une trop grande quantité de brome à la fois, plusieurs grammes, par exemple, la réaction qui s'ensuivrait pourrait être assez vive pour devenir dangereuse, par suite de l'inflammation du phosphore, inflammation susceptible de donner lieu à des projections de matière hors du ballon. On évite ces chances d'accidents en agitant le liquide pour y dissoudre le brome avant qu'il ne soit arrivé en abondance au contact du phosphore. Cette précaution, en disséminant le brome dans toute la masse liquide, rend successive l'action, qui, autrement, serait instantanée. Lorsque, par l'agitation, le liquide alcoolique, rougi par une addition de brome, s'est décoloré, ce qui ne demande que très-peu de temps, on ajoute une nouvelle quantité de brome, avec les mêmes précautions.

Lorsque l'opération touche à sa fin, il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique. On distille une première fois le produit brut, en mettant de côté ce qui passe au-dessous de 120 à 125 degrés; on le lave, à deux ou trois reprises, avec une petite quantité d'eau, pour le dépouiller de l'acide qu'il peut contenir, puis on le dessèche au moyen du chlorure de calcium. Enfin, on le rectifie avec soin, à plusieurs reprises, en mettant de côté chaque fois, comme moins pures, les premières et les dernières parties recueillies.

Nous avons obtenu ainsi un liquide limpide, incolore, doué d'une odeur éthérée agréable bien qu'elle produise d'une manière appréciable cette impression très-légèrement alliacée qui paraît être un caractère de famille pour les composés haloïdes de ce groupe, alors même que le phosphore n'est pas intervenu dans leur préparation. Au contact de l'air, et surtout de l'air un peu humide et chaud, le bromure butylique finit par se colorer en jaune, par suite

d'une décomposition partielle et progressive. Il bout à 90°,5 sous la pression ordinaire. Il a pour poids spécifique :

à 0°................	1,249
à 40,2................	1,191
à 73,5................	1,1408 (1)

Nous avons calculé, au moyen des données qui précèdent, les poids spécifiques du bromure butylique, de 10 en 10 degrés, depuis zéro jusqu'à 90°,5, ainsi que les volumes rapportés soit au volume à zéro pris pour unité, soit au volume à 90°,5 ; nous avons trouvé ainsi les résultats ci-après indiqués :

Températures.	Poids spécifiques.	Volumes ($v_0=1$).	($v_{90,5}=1$).
0°..........	1,249	1,000	0,892
10..........	1,2347	1,0116	0,9026
20..........	1,2203	1,0235	0,9132
30..........	1,2058	1,0358	0,9242
40..........	1,1912	1,0485	0,9355
50..........	1,1764	1,0617	0,9473
60..........	1,1614	1,0754	0,9595
70..........	1,1462	1,0897	0,9723
80..........	1,1308	1,1045	0,9855
90,5........	1,1144	1,1208	1,0000

La comparaison du bromure butylique et du bromure propylique vient encore confirmer l'observation générale faite, il y a plus de vingt-cinq ans, par l'un de nous, qu'un liquide est habituellement d'autant plus dilatable, entre les mêmes limites de température, que son ébullition a lieu à une température moins élevée.

(1) M. Wurtz a trouvé, pour la température d'ébullition du bromure butylique, 89 degrés, et, pour sa densité à 16 degrés, 1,247, tandis qu'à cette température nous trouverions 1,226. Il est probable que l'alcool butylique de M. Wurtz contenait encore une petite quantité d'alcools inférieurs.

Si nous étudions la marche comparative de la contraction du bromure propylique et du bromure butylique, à partir de leurs températures d'ébullition respectives et pour des intervalles égaux comptés à partir de ces températures, nous trouvons les résultats suivants :

Distances des températures d'ébullition.	Volumes du bromure propylique.	Volumes du bromure butylique.
0°	1,000	1,000
10	0,985	0,986
20	0,971	0,973
30	0,958	0,960
40	0,945	0,948
50	0,933	0,936
60	0,922	0,925
70	0,911	0,914

Sans être bien considérable, la différence devient de plus en plus accentuée, à mesure qu'on s'éloigne, et le liquide le plus volatil des deux se contracte un peu plus vite que l'autre, ce que l'un de nous avait déjà constaté pluieurs fois dans des circonstances analogues [1]. Si, d'une manière plus générale, nous suivons la marche comparative de la contraction des bromures méthylique, éthylique, propylique, butylique et amylique, à des distances égales de leurs températures d'ébullition respectives, nous trouvons les résultats suivants :

Distances des températures d'ébullition.	Bromure de méthyle.	Bromure d'éthyle.	Bromure de propyle.	Bromure de butyle.	Bromure d'amyle.
0°	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,985	0,985	0,985	0,986	0,986
20	0,971	0,971	0,971	0,973	0,973

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIV, XIX, XX, XXXI et XXXIII.

Distances des températures d'ébullition.	Bromure de méthyle.	d'éthyle.	de propyle.	de butyle.	d'amyle.
30°.....	0,958	0,958	0,958	0,960	0,961
40.....	0,944	0,945	0,945	0,948	0,949
50.....	»	0,933	0,933	0,936	0,937
60.....	»	0,920	0,922	0,925	0,926
70.....	»	0,709	0,911	0,914	0,915
80.....	»	»	0,901	0,903	0,905
90.....	»	»	0,893	0,893	0,895
100.....	»	»	»	»	0,885
110.....	»	»	«	»	0,876

Les différences de volume, aux températures correspondantes, sont généralement peu considérables; toutefois, comme l'avait déjà observé l'un de nous pour trois de ces bromures, la contraction paraît s'effectuer d'autant plus lentement, que la température d'ébullition est plus élevée.

Iodure butylique : C^8H^9I.

Pour le préparer, nous avons opéré de la manière suivante. Dans un matras à long col, nous avons introduit d'abord 100 grammes d'alcool butylique pur et 150 grammes d'iode, puis nous y avons fait tomber, par très-petites quantités à la fois, 16 grammes de phosphore, en ayant soin d'attendre, avant chaque nouvelle addition, la fin de la réaction produite par l'addition précédente. Cette réaction est généralement très-vive et très-prompte, et la température du mélange peut s'élever assez pour qu'on soit obligé de ne pas pousser l'opération trop vite, afin d'éviter les chances d'inflammation du phosphore qui pourraient occasionner l'inflammation du liquide alcoolique lui-même.

Lorsque le mélange, d'abord d'un rouge extrêmement foncé, est à peu près décoloré et ne conserve plus qu'une teinte d'un jaune-brunâtre, l'opération est terminée.

Par l'addition d'un peu d'eau destinée à enlever une partie de l'excès d'acide iodhydrique formé, nous avons pu séparer 200 grammes d'iodure butylique brut beaucoup plus dense que l'eau. Une seconde opération, faite avec 150 grammes d'alcool butylique, 225 grammes d'iode et 22 grammes de phosphore, et conduite de la même manière, nous a donné 320 grammes d'iodure brut. Le rendement moyen de ces deux opérations a donc été de 212 grammes d'iodure pour 100 grammes d'alcool butylique ; la théorie indique 247 pour 100.

Les 530 grammes d'iodure brut provenant de nos deux opérations se sont réduits à 455 grammes après plusieurs lavages, dont le dernier fut fait avec de l'eau légèrement alcalisée par du carbonate de soude, pour enlever les dernières traces d'acide iodhydrique. L'iodure ainsi purifié, desséché par le chlorure de calcium bien sec, fut ensuite soumis à plusieurs distillations successives ménagées, en rejetant à part les premières et les dernières gouttes, à chaque rectification.

Nous avons obtenu ainsi un liquide neutre, limpide, doué d'une odeur éthérée un peu alliacée et étourdissante, bouillant très-régulièrement à 122°,5 [1], et ayant pour densité :

à 0°	1,6345
à 8,3..............	1,6214
à 56,7..............	1,6387
à 98,8..............	1,464

D'où l'on peut déduire, par des interpolations faciles, les densités de 10 en 10 degrés depuis zéro jusqu'à 122°,5, et les volumes, en prenant pour unité soit levolume à zéro, soit le volume à 122°,5.

---

[1] M. Wurtz avait trouvé $t = 121$ degrés.

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	($v_{122,5} = 1$).
0°	1,6345	1,000	0,8711
10	1,6186	1,0098	0,8796
20	1,6022 (¹)	1,020	0,8886
30	1,5852	1,0311	0,898
40	1,568	1,0423	0,908
50	1,5508	1,0539	0,9181
60	1,5336	1,0658	0,9284
70	1,5163	1,078	0,9386
80	1,4989	1,0904	0,950
90	1,4814	1,1033	0,9611
100	1,4638	1,1166	0,9727
110	1,4461	1,1303	0,9845
122,5	1,4238	1,148	0,0000

Deux analyses de contrôle ont été faites en dosant l'iode; on a trouvé :

1er dosage	68,74
2e dosage	68,62
Moyenne	68,68

Le calcul donne 68,99 pour 100.

Densité de vapeur observée	6,217
Densité calculée	6,343

Formiate butylique : C^2HO^3, C^8H^9O.

Pour obtenir ce composé, nous avons mis ensemble, dans une cornue suffisamment spacieuse, 300 grammes d'alcool butylique et 275 grammes de formiate de soude presque sec; on a ensuite versé dans le mélange, par petites quantités à

(¹) M. Wurtz avait trouvé, à 19 degrés,

$$d = 1,604.$$

Nous trouverions ici

$$d = 1,6039.$$

la fois, environ 310 grammes d'acide sulfurique ordinaire. Le mélange s'est graduellement échauffé, mais on a ralenti les additions, en agitant bien le mélange, pour éviter une trop grande élévation de température.

Lorsqu'on eut mis environ les $\frac{4}{5}$ de l'acide, la réaction, devenue plus vive encore, a déterminé l'ébullition du mélange; lorsque cette vivacité de réaction se fut un peu calmée, on a remis dans la cornue, avec le reste de l'acide sulfurique, le liquide éthéré volatilisé et condensé dans le récipient adapté à la cornue.

Après avoir décanté la partie liquide du produit de la réaction, on ajouta un peu d'eau dans la cornue pour expulser la petite quantité d'éther emprisonné dans le dépôt de matière solide. L'éther surnageant, ainsi déplacé, a été séparé de l'eau par l'intermédiaire d'un entonnoir à robinet.

Une première rectification, poussée jusqu'à environ 125 degrés, nous ayant montré que le produit brut contenait encore un excès d'acide, nous avons agité le liquide distillé avec de la craie en poudre jusqu'à parfaite neutralité, puis nous l'avons déshydraté avec du chlorure de calcium sec. Enfin nous l'avons ensuite rectifié plusieurs fois de suite, en mettant de côté, à chaque fois, les premières et les dernières gouttes, et en nous assurant, avant la dernière rectification, qu'après vingt-quatre heures de contact le chlorure de calcium n'y était plus mouillé.

Nous avons obtenu ainsi un produit limpide, doué d'une odeur éthérée assez agréable, bouillant à 98°,5, et ayant pour densité :

à 0°..................	0,8845
à 34..................	0,850
à 59,8..............	0,8224
à 83,4..............	0,7962

Au moyen de ces données, on peut aisément calculer, de 10 en 10 degrés, les densités depuis zéro jusqu'à 98°,5,

et les volumes, en prenant pour unité le volume à zéro ou à la température de son ébullition :

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	($v_{98,5} = 1$).
0°...........	0,8843	1,000	0,8814
10...........	0,8744	1,0115	0,8916
20...........	0,8642	1,0235	0,9021
30...........	0,8539	1,0358	0,913
40...........	0,8434	1,0487	0,9243
50...........	0,8327	1,062	0,6361
60...........	0,822	1,076	0,9483
70...........	0,8111	1,0904	0,9611
80...........	0,8001	1,1053	0,9743
90...........	0,789	1,1209	0,988
98,5........	0,7795	1,1345	1,000

Acétate butylique : $C^4H^3O^3, C^8H^9O$.

Pour obtenir l'acétate butylique, nous avons mis ensemble, dans une cornue, 100 parties d'alcool butylique pur et 150 parties d'acétate de soude à peu près sec, et l'on a versé dans le mélange, par petites quantités à la fois, 180 parties d'acide sulfurique ordinaire. Pour éviter une trop grande élévation de température, surtout au commencement de l'opération, on maintenait la cornue dans l'eau froide en agitant constamment. Le mélange, d'abord devenu pâteux, s'est ensuite progressivement fluidifié. Vers la fin des additions d'acide, le mélange s'est séparé en deux parties, dont l'une, solide et spongieuse, a gagné le fond de la cornue, et dont l'autre, liquide, surnageant la première, a pu être décantée directement. Par l'addition d'une petite quantité d'eau distillée dans la cornue, on a pu séparer encore de la partie solide une nouvelle quantité de liquide éthéré qui a été ajoutée au premier produit décanté; plusieurs lavages ménagés à l'eau distillée en ont séparé la

presque totalité de l'acide, dont un dernier lavage à l'eau légèrement alcalisée par le carbonate de soude a enlevé les dernières traces.

L'acétate butylique paraît très-peu soluble dans l'eau, ce qui permet des lavages sans trop de perte. Après l'avoir dépouillé, au moyen du chlorure de calcium sec, des dernières traces d'eau qu'il pouvait contenir, on l'a rectifié à plusieurs reprises, en mettant de côté les premières et les dernières gouttes; on a obtenu ainsi un liquide limpide et incolore, bouillant vers 115°,5 (1), doué d'une odeur agréable, rappelant tout à la fois celle de la banane, de l'ananas et de certaines poires, odeur que nous avons maintes fois reconnue dans certaines eaux-de-vie de cidre.

La petite quantité de matière sur laquelle nous avions opéré d'abord nous ayant laissé quelques doutes, malgré la netteté des réactions, surtout en ce qui concerne la température d'ébullition, nous avons cru devoir en faire une nouvelle préparation sur une échelle plus considérable, en opérant sur 280 grammes d'alcool butylique, 375 grammes d'acétate de soude et 430 grammes d'acide sulfurique.

La théorie indiquait un rendement de 393 grammes.

Nous avons obtenu, à l'état brut, 390 grammes.

Dans cette seconde préparation, l'acide sulfurique arrivait goutte à goutte dans le mélange, d'une manière presque continue, au moyen d'un tube entonnoir effilé très-fin, et le mélange était agité constamment. Ce n'est qu'à la fin de l'addition de l'acide que le mélange, qui jusque-là était resté un peu pâteux, s'est éclairci tout à coup, et que l'élévation de température, plus considérable qu'elle ne l'avait été jusque-là, a été suffisante pour faire entrer le liquide en ébullition spontanée. Lorsque la réaction se fut un peu calmée, on a encore agité le mélange à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il cessât de se réchauffer par l'agitation.

(1) M. Wurtz a trouvé 114 degrés.

On a ensuite décanté le liquide surnageant auquel on a ajouté environ une quinzaine de grammes extraits par l'eau du résidu salin par déplacement. On l'a désacidifié par de la craie en poudre fine, et déshydraté par le chlorure de calcium et soumis à une série de rectifications successives qui ont permis de séparer environ 300 grammes d'acétate butylique neutre, bouillant très-régulièrement à 116°,5 sous la pression de 764 millimètres. Nous avons trouvé, pour sa densité :

à 0°	0,9052
à 37,1	0,8668
à 68,9	0,8328
à 89,4	0,8096
à 99,75	0,7972

D'où l'on peut déduire, par des interpolations, les densités et les volumes de 10 en 10 degrés, en prenant pour unité soit le volume à zéro, soit le volume à 116°,5.

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	Volumes. ($v_{116,5} = 1$).
0°	0,9052	1,000	0,8596
10	0,895	1,0114	0,8694
20 [1]	0,8846	1,0233	0,8796
30	0,874	1,0357	0,8903
40	0,8634	1,0484	0,9012
50	0,8528	1,0614	0,9124
60	0,8421	1,0749	0,924
70	0,8313	1,0889	0,936
80	0,8203	1,1035	0,9485
90	0,8090	1,119	0,9618
100	0,7975	1,135	0,9757
110	0,7858	1,152	0,9902
116,5	0,7781	1,1633	1,000

[1] M. Wurtz donne, à 16 degrés,

$$d = 0,8845.$$

Nous aurions 0,8887.

L'acétate butylique paraît retenir avec assez d'énergie les dernières traces d'eau qu'il renferme, et c'est sans doute à cette circonstance qu'il conviendrait d'attribuer une partie de la différence qui existe entre la température d'ébullition que nous donnons pour ce liquide et celle qu'ont pu donner d'autres observateurs qui n'étaient pas à même de préparer l'acétate butylique sur une échelle un peu considérable.

L'acétate butylique est isomère avec l'aldéhyde propylique; c'est ce qu'il est facile de reconnaître par la formule suivante :

$$\underbrace{C^4H^3O^3, C^8H^9O}_{\text{Acétate butylique,}} = \underbrace{2C^6H^6O^2}_{\text{Aldéhyde propulique.}}$$

Propionate butylique : $C^6H^5O^3, C^8H^9O$.

Pour préparer le propionate butylique, nous avons mis dans une cornue 200 grammes d'alcool butylique pur et 300 grammes de propionate de potasse desséché [1]; on a versé ensuite dans le mélange, par très-petites quantités à la fois, et en agitant constamment, 275 grammes d'acide sulfurique ordinaire.

Après l'emploi du premier tiers de l'acide, le mélange était déjà réduit à l'état pâteux, et chaque addition partielle d'acide dégageait, en élevant la température du mélange, des vapeurs blanches très-denses, dont on évitait la sortie en laissant la température s'abaisser un peu avant d'ajouter une nouvelle quantité d'acide.

Lorsqu'on eut versé ainsi dans le mélange les deux tiers environ de l'acide, la réaction devint encore plus vive, et

[1] Ce propionate provenait de la décomposition par la potasse hydratée du propionate propylique obtenu directement par l'oxydation de l'alcool propylique pur.

le mélange se sépara nettement en deux parties : l'une, supérieure, liquide, se maintint pendant quelques instants en ébullition spontanée; l'autre, solide et un peu compacte, se rassembla au fond de la cornue, offrant une apparence mamelonnée.

On a séparé, par décantation, la couche liquide éthérée surnageante, et l'addition d'un peu d'eau dans la cornue a permis de séparer encore de la matière solide spongieuse une nouvelle quantité de substance éthérée qu'on a réunie à la première.

On a obtenu ainsi 336 grammes de produit éthéré brut (la théorie exigerait 346). Après l'avoir lavé d'abord, puis desséché avec soin au moyen du chlorure de calcium bien sec lui-même, on l'a soumis à une série méthodique de rectifications successives qui ont permis d'en séparer un peu d'alcool butylique non transformé, qui passait le premier, et une petite quantité d'acide propionique libre qui s'accumulait dans les produits de la fin de la distillation.

Le produit le plus pur, parfaitement limpide et incolore, neutre, doué d'une odeur très-agréable, rappelant un peu celle du butyrate propylique, bouillait régulièrement à $135^{\circ},7$, sous la pression de $0^{m},764$.

Il a pour poids spécifique :

à	0°	0,8926
à	49,2	0,8437
à	100,15	0,7896
à	116,5	0,7698

Si, au moyen de ces données, on calcule de 10 en 10 degrés les densités et les volumes rapportés soit au volume à zéro, soit au volume à $135^{\circ},7$ pris pour unité, on trouve :

Températures.	Densités.	Volumes, ($v_0 = 1$).	($v_{135,7} = 1$).
0°	0,8926	1,000	0,8324
10	0,8827	1,0112	0,8418
20	0,8728	1,0227	0,8513
30	0,8628	1,0345	0,8612
40	0,8527	1,0467	0,8713
50	0,8425	1,0593	0,8819
60	0,8322	1,0723	0,8927
70	0,8218	1,0861	0,9041
80	0,8112	1,1002	0,9159
90	0,8006	1,1149	0,9282
100	0,7898	1,1302	0,9408
110	0,7773	1,1483	0,9553
120	0,7643	1,1678	0,972
130	0,7508	1,1888	0,9896
135,7	0,7430	1,2013	1,000

Butyrate butylique : $C^8H^7O^3, C^8H^9O$.

Pour le préparer, on s'est servi d'un système de deux bocaux accouplés comme celui que nous avons décrit précédemment (p. 291), à l'occasion de la préparation du propionate propyliqne. On a mis, dans chaque bocal, un mélange de 300 grammes d'alcool butylique et de 540 grammes d'acide sulfurique, préalablement étendu de 1500 à 1600 grammes d'eau et refroidi. On a fait arriver ensuite dans chaque bocal, par petites parties à la fois, et en agitant constamment, 400 grammes de bichromate de potasse en poudre fine. Les deux bocaux étaient entourés d'un mélange réfrigérant destiné à prévenir une élévation notable dans la température du mélange, échauffement qui eût diminué sensiblement le rendement en butyrate butylique.

L'introduction dans le mélange de la totalité du bichromate demandait environ deux heures ou deux heures et demie, lorsque tout le reste de l'opération était préparé.

Après une demi-heure de repos, comptée depuis la fin

de la réaction, on séparait, au moyen d'un entonnoir à robinet, la couche éthérée surnageante qui, dans une moyenne de dix opérations doubles comme celle que nous venons de décrire, représentait en poids 87 à 88 pour 100 de l'alcool employé.

La réaction qui donne naissance au butyrate butylique, dans cette opération, peut être formulée ainsi :

$$6C^8H^{10}O^2 + 4(Cr^2O^6, KO) + 16SO^3$$
$$= 12HO + 3(C^8H^7O^3, C^8H^9O) + 4(3SO^3, Cr^2O^3; SO^3, KO).$$

Cette couche se composait essentiellement de butyrate butylique, mélangé d'un peu d'aldéhyde butylique et d'alcool non transformé.

Le liquide acide restant dans les bocaux renfermait un peu d'acide butyrique dont nous ne nous sommes pas occupés ; mais en soumettant ce résidu à un commencement de distillation, il est possible d'en séparer encore, avec de l'eau qu'elle surnage, une petite quantité de liquide éthéré plus riche en aldéhyde butylique que la première couche séparée à froid par décantation. On arrête la distillation lorsque l'eau acidulée qui passe ne donne plus de pellicule surnageante, ce qui a lieu ordinairement lorsque la température s'élève à 102 ou 103 degrés.

Soumis à une série méthodique de rectifications successives après avoir été, à de nombreuses reprises, agité, puis mis en digestion avec du chlorure de calcium sec, le liquide éthéré brut nous a donné du butyrate butylique parfaitement limpide et incolore, neutre, doué d'une odeur de fruits assez agréable, bouillant régulièrement à 149°,5 sous la pression de 758 millimètres, et ayant pour poids spécifique :

à 0°	0,8719
à 50,8.	0,8238
à 99,8...............	0,7753
à 128,3...............	0,7439

Au moyen de ces données, nous avons calculé de 10 en 10 degrés les densités de cette substance et les volumes correspondants rapportés au volume à zéro pris pour unité, ainsi que la marche de la contraction qu'elle subit, en prenant pour point de départ et pour unité son volume à la température de son ébullition, ce qui nous a donné :

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	Volumes. ($v_{149,5} = 1$).
0°	0,8719	1,000	0,827
10	0,8627	1,010	0,8355
20	0,8533	1,021	0,844
30	0,8443	1,032	0,853
40	0,8352	1,0435	0,862
50	0,8254	1,055	0,872
60	0,8157	1,068	0,883
70	0,8056	1,0815	0,894
80	0,7954	1,095	0,906
90	0,7852	1,109	0,918
100	0,7749	1,124	0,930
110	0,7643	1,140	0,043
120	0,7533	1,1565	0,956
130	0,7423	1,1735	0,970
140	0,7313	1,191	0,985
149,5	0,7203	1,2094	1,000

Pour qu'il ne nous restât aucun doute sur la nature de cette substance comme espèce chimique, nous en avons d'abord décomposé 150 grammes par la potasse hydratée; nous avons ainsi révivifié de l'alcool butylique bouillant vers 108°,5 après déshydratation, et un sel de potasse dont il nous a été facile d'extraire de l'acide butyrique parfaitement caractérisé.

Nous avons pu obtenir, par l'oxydation directe de 5260 grammes d'alcool butylique, 1785 grammes de butyrate butylique pur, sans compter les résidus mis à part

comme contenant encore de l'aldéhyde butylique ou de l'alcool non transformé.

Enfin, nous avons décomposé, en plusieurs fois 1600 grammes de butyrate butylique, en le traitant par 55 pour 100 de son poids de potasse caustique ordinaire.

En faisant arriver l'éther goutte à goutte, à chaud, dans une cornue, sur la potasse préalablement additionnée de 9 à 10 pour 100 de son poids d'eau, la réaction s'effectue avec assez de régularité; nous avons pu régénérer ainsi une partie de l'alcool employé, en préparant une quantité assez considérable de butyrate de potasse.

Le butyrate butylique est isomère avec l'aldéhyde butylique; on a, en effet,

$$C^8H^7O^3, C^8H^9O = 2C^8H^8O^2.$$

La production simultanée de ces deux substances, aux dépens de l'alcool butylique, sous l'influence oxydante d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, n'a donc rien qui doive surprendre; la prédominance de l'une sur l'autre est sans doute une question de proportions et de température.

Valérianate butylique, $C^{10}H^9O^3, C^8H^9O$.

On a mis ensemble, dans une cornue, de l'alcool butylique et du valérianate de potasse desséché ([1]), dans la proportion de 216 parties du second pour 100 parties du premier, puis on a versé peu à peu dans le mélange, par petites quantités à la fois, de l'acide sulfurique ordinaire dans la proportion de 115 à 120 parties pour 100 du poids de l'alcool employé.

Le mélange s'échauffait beaucoup, à chaque addition d'acide, surtout pendant l'addition de la seconde moitié;

([1]) Le valérianate de potasse employé ici provenait de la décomposition, par la potasse, du valérianate amylique obtenu par l'oxydation directe de l'alcool amylique.

toutefois, cet échauffement paraissait un peu moindre que dans la préparation du valérianate éthylique.

Pour modérer la réaction et pour la régulariser, il est bon d'agiter le mélange avant et pendant chaque addition nouvelle d'acide. Après l'addition complète de ce dernier, on a maintenu le mélange pendant quarante-cinq à cinquante minutes à une température voisine de son ébullition, en agitant souvent, puis, après refroidissement, on a décanté le liquide surnageant. L'addition d'un peu d'eau, à plusieurs reprises, sur la matière saline un peu spongieuse déposée au fond de la cornue, a permis d'en séparer encore une nouvelle quantité de produit éthéré qu'on a isolée, au moyen d'un entonnoir à robinet, de l'eau qu'elle surnageait.

La théorie indique un rendement de 213,5 de valérianate pour 100 d'alcool; nous avons obtenu, dans une deuxième opération, 208, après la première distillation du produit brut.

Le produit de cette réaction, soumis, après dessiccation, à plusieurs rectifications méthodiques successives avec rétrogradation, en ayant soin de séparer, chaque fois, les premières et les dernières parties, a donné :

1° Un peu d'alcool butylique non éthérifié;

2° Du valérianate butylique bouillant très-régulièrement à 173°,4 sous la pression de 760 millimètres;

3° Une petite quantité d'un mélange de valérianate butylique et d'un peu d'acide valérianique libre, qui paraît se dissoudre assez facilement dans l'éther.

Le valérianate butylique a une odeur assez agréable, un peu moins franche, toutefois, que celle du valérianate éthylique, avec laquelle cependant elle a quelque analogie.

La décomposition d'une centaine de grammes de cet éther, par la potasse convenablement hydratée, nous a fourni de l'alcool butylique régénéré et du valérianate de potasse dont il a été facile d'extraire de l'acide valérianique avec ses propriétés fondamentales.

Nous avons trouvé, pour la densité du valérianate butylique :

à 0°	0,8884
à 49,7	0,8438
à 100	0,7966
à 155,8	0,7428

Calculant, au moyen de ces données, les densités de 10 en 10 degrés, et les volumes rapportés soit au volume à zéro, soit au volume à 168°,5 pris pour unité, nous avons trouvé les nombres suivants :

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0=1$).	($v_{173,4}=1$).
0°	0,8884	1,000	0,8165
10	0,8796	1,010	0,8247
20	0,8707	1,0203	0,8332
30	0,8617	1,0309	0,8418
40	0,8526	1,0419	0,8508
50	0,8435	1,0532	0,8600
60	0,8343	1,0648	0,8695
70	0,8250	1,0768	0,8793
80	0,8156	1,0892	0,8895
90	0,8061	1,1021	0,8999
100	0,7966	1,1153	0,9106
110	0,7872	1,1286	0,9215
120	0,7777	1,1423	0,9327
130	0,7681	1,1565	0,9444
140	0,7584	1,1714	0,9565
150	0,7486	1,1867	0,9690
160	0,7387	1,2027	0,9820
170	0,7288	1,2190	0,9953
173,4	0,7254	1,2246	1,0000 [1]

[1] Ce composé, présentant une légère anomalie dans sa température d'ébullition, nous nous proposons d'en faire prochainement une nouvelle préparation sur une échelle plus considérable, pour contrôler les résultats fournis par la première.

Aldéhyde butylique : $C^8H^8O^2$.

En soumettant à l'action combinée de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, à une basse température, de l'alcool butylique normal préalablement bien purgé des autres alcools qui l'accompagnent ordinairement, il se produit, en même temps que du butyrate butylique qui est le produit principal de la réaction (*voir* page 326) et de l'acide butyrique libre en bien moindre quantité, il se produit, disons-nous, une certaine quantité d'*aldéhyde butylique*. Il reste, en outre, de l'alcool butylique non attaqué.

En soumettant le liquide éthéré brut à de nombreuses distillations méthodiques fractionnées, combinées avec la déshydratation, et en nous attachant principalement à isoler la partie la plus volatile, nous sommes parvenus à en séparer de l'aldéhyde butylique parfaitement limpide, incolore, douée de cette odeur suffocante qui paraît être un caractère de famille dans les aldéhydes douées d'un certain degré de volatilité (1). Cependant cette odeur est moins vive que celle des aldéhydes vinique et propylique ; ce qui peut être attribué à une moindre volatilité.

L'aldéhyde butylique est un liquide facilement acidifiable au contact de l'air, et qui produit alors de l'acide butyrique ; l'acidification est rendue plus active par la présence de la mousse de platine. Elle réduit les sels d'argent en donnant lieu à un dépôt métallique d'autant plus brillant qu'il s'effectue plus lentement.

Sa température d'ébullition, sous la pression normale, s'élève à 62 degrés. Elle a pour densité :

---

(1) Cette impression de suffocation produites par les aldéhydes volatiles doit, sans aucun doute, être attribuée en grande partie à la facilité avec laquelle ces substances s'acidifient en s'emparant de l'oxygène de l'air ; ce qui rend ce dernier presque instantanément irrespirable.

à 0°	0,8618
à 27,75	0,7911
à 50,4	0,763

De ces nombres, on déduit aisément, par de faciles interpolations :

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	Volumes. ($v_{62} = 1$).
0°	0,8218	1,000	0,9094
5	0,8166	1,0064	0,9152
10	0,8113	1,013	0,9212
15	0,8058	1,020	0,9275
20	0,8002	1,027	0,934
25	0,7944	1,0345	0,9408
30	0,7885	1,042	0,9478
35	0,7825	1,050	0,955
40	0,7763	1,0585	0,9627
45	0,770	1,067	0,9705
50	0,7635	1,076	0,9788
55	0,7569	1,0856	0,9873
62	0,7473	1,0996	1,000

Si nous comparons les données numériques obtenues dans cette étude de l'aldéhyde butylique avec celles qui ont été présentées par divers expérimentateurs, on trouvera des différences assez sensibles que fera ressortir le tableau suivant :

Noms des observateurs.	Températures d'ébullition.	Densités.
Chancel	96°	0,821 à 22°
Guckelberger	68° à 75°	»
Pierre et Puchot	62°	0,801 à 20

La principale cause de ces écarts ne nous paraît guère pouvoir être attribuée qu'à la différence de pureté des matières désignées ici sous le même nom. Nous nous fondons,

pour nous exprimer ainsi, sur la difficulté d'obtenir des pruduits irréprochables lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités de matière à la fois.

A cette difficulté, il conviendrait peut-être d'en ajouter une autre : il s'agit ici d'un produit très-facilement acidifiable qui, pendant les manipulations nécessaires à la purification, se trouve presque toujours en contact avec une certaine quantité de l'alcool correspondant dont il se sépare assez difficilement; il doit donc en résulter des réactions secondaires donnant naissance à des produits beaucoup moins volatils que l'aldéhyde butylique (traces d'acide butyrique, de butyrate butylique, etc.).

FAITS RELATIFS A LA STABILITÉ, COMME ESPÈCE CHIMIQUE, DE L'ALCOOL BUTYLIQUE.

Pour mieux nous rendre compte de la stabilité, comme espèce chimique, de l'alcool butylique, nous l'avons examiné dans trois conditions bien distinctes :

1° Dans l'état où il peut être isolé des produits qui l'accompagnent, à l'état brut, dans les résidus de rectifications des alcools divers de fermentations ordinaires : nous le désignerons alors sous le n° 1;

2° Dans l'état où il pouvait être isolé des produits qui l'accompagnent, lorsqu'il a été soumis à l'action oxydante d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, de manière à en transformer la majeure partie en d'autres produits dérivés : nous le désignerons alors sous le n° 2;

3° Enfin, dans l'état où il peut être isolé lorsque, après avoir été éthérifié par oxydation, on le régénère en décomposant par un alcali hydraté l'éther (butyrate butylique), *préalablement purifié* : nous le désignerons alors par le n° 3.

Il est à peine besoin d'ajouter que l'alcool non attaqué

dans le deuxième cas, et l'alcool régénéré dans le troisième, n'étaient soumis ensuite à d'autres influences qu'à celle d'un agent déshydratant (habituellement le carbonate de potasse), et à des rectifications successives convenables, ménagées et répétées, comme lorsqu'il s'agissait de l'alcool primitif.

Il nous semblait permis de penser que, si l'alcool butylique primitif, obtenu par des rectifications diversement conduites, n'était pas rigoureusement pur, ou s'il résultait du mélange ou de l'union plus ou moins intime de composés divers isomères entre eux ou complémentaires, l'oxydation pourrait agir différemment sur chacun des composants, et qu'alors le produit résidu non altéré pourrait différer, par quelques-uns de ses caractères, du produit primitif. Dans ce cas, l'alcool révivifié de l'éther devrait également présenter quelques caractères différentiels appréciables.

Celles des propriétés auxquelles nous nous sommes plus spécialement attachés sont :

1° La température d'ébullition,

2° La densité à zéro et à diverses températures,

3° L'indice de réfraction à une température déterminée,

4° Enfin l'action sur la lumière polarisée.

1. *Température d'ébullition.*

Alcool butylique	n° 1	108°
»	n° 2	108°
»	n° 3	108°,1

2. *Densité.*

Températures.	N° 1.	N° 2.	N° 3.
0°	0,817	0,818	0,8164
11	0,809	»	»
51	»	0,7778	»
54,7	»	»	0,7725
55	0,774	»	»
100	0,732	0,7314	0,730

d'où l'on peut déduire, par des interpolations faciles :

Températures.	N° 1.	N° 2.	N° 3.
0°	0,817	0,818	0,8164
25	0,799	0,7992	0,798
50	0,779	0,7793	0,778
75	0,757	0,7565	0,756
100	0,732	0,7314	0,7306
108	0,724	0,7236	0,723

3. *Indice de réfraction à la température de 9 degrés, rapporté au milieu de l'orangé.*

Angle de prisme employé .... 52°, 22

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Déviation minima....	23°59′30	24°	24°2′45″
Indice de réfraction ..	1,401	1,401	1,402

4. *Action sur la lumière polarisée.*

Inappréciable sur chacun des échantillons.

C'est-à-dire que la température d'ébullition, la densité à diverses température et l'indice de réfraction ne nous ont permis de constater aucune différence spécifique sensible entre ces trois échantillons d'alcool butylique, et que la lumière polarisée n'a subi de modification appréciable sous l'influence d'aucun d'eux, et qu'ainsi nous pouvons conclure, du moins provisoirement, à leur complète *identité*.

III.

ALCOOL AMYLIQUE.

Bien que l'alcool amylique soit connu depuis longtemps, et qu'il ait fait l'objet des études de savants chimistes tels que MM. Dumas, Balard, Cahours, et de plusieurs autres,

nous avons cru cependant devoir profiter de l'occasion qui nous avait mis en possession de plus d'un hectolitre d'alcool amylique presque entièrement pur, pour nous livrer à quelques recherches complémentaires ayant pour but de préciser, plus qu'on ne paraissait l'avoir fait avant nous, certaines propriétés physiques ou chimiques de cet alcool ou de quelques-uns de ses dérivés.

Après en avoir purifié aussi complétement que possible environ vingt-cinq litres, nous avons d'abord constaté qu'on doit faire subir une diminution sensible au nombre par lequel on représente habituellement sa température d'ébullition ; au lieu d'être comprise entre 131°,8 et 132 degrés, cette température est comprise entre 130 degrés et 130°,2, sous la pression normale [1].

Nous avons trouvé, pour son poids spécifique à zéro, le nombre 0°,826, en prenant l'eau pour terme de comparaison.

Enfin nous avons constaté qu'il exerce une action sensible sur la lumière polarisée, et que cette action est en sens inverse de celle qu'on observe avec une dissolution de sucre de canne cristallisé.

Nous avons étudié l'alcool amylique dans trois conditions bien distinctes :

1° Dans l'état où il peut être séparé des produits qui l'accompagnent à l'état brut, en nous attachant avec le plus grand soin à ne le soumettre à d'autre influence qu'à celle des agents déshydratants et à celle de rectifications succes-

---

[1] Lorsqu'on soumet à la distillation de l'alccol amylique dans lequel il se trouve des produits alcooliques inférieurs, on observe que la température d'ébullition a beaucoup de peine à franchir 128 degrés ; ce qui porterait à considérer cette température comme celle de l'ébullition de l'alcool amylique. Mais si, en opérant sur des quantités un peu considérables, l'on reprend le produit qui a été distillé à 128 degrés, on reconnaîtra facilement, par une rectification méthodique, qu'il renferme en proportion notable des matières étrangères, et notamment de l'alcool butylique.

sives avec ou sans rétrogradation, pour l'obtenir dans l'état de plus grande pureté possible ;

2° Dans l'état où il peut être isolé des produits qui l'accompagnent, lorsqu'on en a soumis une certaine quantité à l'action oxydante d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, de manière à transformer la majeure partie de l'alcool en d'autres produits dérivés ;

3° Dans l'état où il peut être isolé, lorsque, après avoir été éthérifié par oxydation, il est régénéré en décomposant l'éther par la potasse hydratée.

L'alcool amylique non oxydé dans le deuxième cas, et l'alcool régénéré dans le dernier, pour être amenés à l'état de pureté, n'étaient soumis à d'autres influences qu'à celle d'un agent déshydratant et à des rectifications successives convenables, ménagées et répétées, comme lorsqu'il s'agissait de l'alcool primitif.

Si l'alcool primitif n'eût pas été rigoureusement pur, ou s'il eût été un mélange plus ou moins intime de composés divers isomères entre eux ou complémentaires, nous pensions que l'oxydation pourrait agir différemment sur chacun des composants, et qu'alors l'alcool résidu non altéré pourrait différer, par quelques-uns de ses caractères, de l'alcool primitif.

Les principaux produits de l'oxydation, dans nos expériences, étaient :

1° De l'aldéhyde amylique ;

2° Un peu d'acide valérianique libre ;

3° Du valérianate amylique (c'était le produit le plus abondant) ;

4° Enfin, de l'alcool non oxydé.

Celle des propriétés physiques dont nous avons fait l'étude, sur nos trois échantillons d'alcool amylique préparés et purifiés comme nous venons de l'indiquer, sont les suivantes :

1° Température d'ébullition ;

2° Densité à zéro et à diverses températures;
3° Indice de réfraction à une même température;
4° Enfin, action sur la lumière polarisée.

1. — *Température d'ébullition.*

L'alcool amylique primitif n° 1, obtenu directement par la purification de nos huiles de bettraves, de grains ou de mélasses, bout entre 130 degrés et 130°,2, sous la pression normale de 760 millimètres.

L'alcool amylique n° 2, résidu de l'oxydation partielle de l'alcool n° 1, bout entre 130 degrés et 130°,5.

Enfin l'alcool amylique n° 3, obtenu du valérianate amylique par révivification, bout entre 130 degrés et 130°,4.

2. — *Densités à diverses températures.*

Températures observées.	N° 1.	N° 2.	N° 3.
0°	0,8253	0,8253	0,8261
51,1.......	0,7874	»	0,7894
53,6.......	»	0,7852	»
99,9.......	0,7456	0,7452	»
100,3.......	»	»	0,7454
119,7.......	»	0,7256	»
121,6.......	»	»	0,7248
123	0,7214	»	»

Si, au moyen des données qui précèdent, et à l'aide d'un calcul d'interpolation fort simple, nous déterminons les densités à un certain nombre de températures communes, de 25 en 25 degrés par exemple, nous trouvons :

Températures.	N° 1.	N° 2.	N° 3.
0°.........	0,8253	0,8253	0,8261
25.........	0,8074	0,8073	0,8084
50.........	0,7884	0,7883	0,7894
75.........	0,7674	0,7673	0,7685
100.........	0,7454	0,7452	0,7464
125.........	0,7195	0,7194	0,7204

3. — *Indice de réfraction, rapporté au milieu de l'orangé, à la température de 9 degrés.*

Angle du prisme employé...... 52°22′

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Minimum de déviation....	24°37′30″	24°38′	24°39′
Indice de réfraction.......	1,411	1,411	1,411

4. — *Action sur la lumière polarisée.*

Nous nous sommes servis, pour étudier l'action de l'alcool amylique sur la lumière polarisée, de l'appareil de Soleil et Duboscq, et d'un tube de 20 centimètres de longueur.

Voici les déviations observées, de sens inverse de celle que produit le sucre cristallisé :

N° 1.	N° 2.	N° 3.
8 divisions.	9 divisions.	8,5 divisions.

C'est-à-dire que, s'il existe entre ces trois échantillons d'alcool amylique des différences spécifiques, ces différences ne sont accusées ni par leurs températures d'ébullition, ni par leurs densités, ni par la loi de leur dilatation, ni par leurs indices de réfraction, ni par l'action qu'ils exercent sur la lumière polarisée.

Cette identité de propriétés physiques fondamentales, dans des conditions si diverses, peut être considérée comme un indice de grande pureté pour l'alcool qui a servi à nos observations, en même temps qu'elle semble définir comme une seule et même espèce chimique l'alcool amylique puisé aux trois sources auxquelles nous avons eu recours.

Aldéhyde amylique : $C^{10}H^{10}H^{2}$.

Nous l'avons préparée, comme produit accessoire, en même temps que le valérianate amylique, par l'oxydation de l'alcool amylique pur, sous l'influence combinée de

l'acide sulfurique étendu et du bichromate de potasse. On la séparait ensuite du mélange par une série de rectifications successives après déshydratation.

Douée d'une odeur suffocante, mais à un moindre degré que les aldéhydes vinique, propylique ou butylique, sans doute à cause de sa moindre volatilité, l'aldéhyde amylique bout régulièrement à 92°,5 sous la pression normale. Elle se transforme assez facilement en acide valérianique au contact de l'air, surtout en présence de la mousse de platine. Nous avons infecté d'acide valérianique, pendant le cours de nos recherches, une armoire dans laquelle se trouvaient plusieurs flacons mal bouchés d'aldéhyde amylique brute. Cette facile production d'acide valérianique, au contact de l'air, est une des causes de la difficulté qu'on éprouve à se procurer de l'aldéhyde amylique parfaitement pure. Nous avons trouvé, pour sa densité :

à 0°	0,8209
à 43,4..........	0,778
à 71,9..........	0,7485

On peut déduire de ces nombres, par un calcul d'interpolation facile, les densités et les volumes à diverses températures, de 5 en 5 degrés; nous avons inscrit dans le tableau qui suit les résultats de ce calcul :

Températures.	Densités.	Volumes.	
		$v_0 = 1.$	$v_{92,5} = 1.$
0°	0,8229	1,000	0,882
5	0,8162	1,006	0,8873
10	0,8114	1,012	0,8925
15	0,8065	1,018	0,898
20	0,8016	1,024	0,9034
25	0,7967	1,0305	0,909
30	0,7916	1,037	0,9148
35	0,7866	1,0437	0,9206
40	0,7815	1,0505	0,9266

Températures	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	($v_{92,5} = 1$).
45°	0,7764	1,0574	0,9327
50	0,7712	1,0645	0,939
55	0,7666	1,0719	0,9455
60	0,7613	1,0792	0,952
65	0,7560	1,0869	0,9587
70	0,7505	1,0945	0,9655
75	0,7452	1,1023	0,9724
80	0,7396	1,1107	0,9797
85	0,7338	1,1194	0,9875
92,5........	0,7246	1,1337	1,000

Les nombres que nous venons de donner pour l'expression de la température d'ébullition et de la densité de l'aldéhyde amylique diffèrent notablement de ceux qu'on admet généralement aujourd'hui ; ainsi l'on trouve, dans plusieurs traités de chimie, que l'aldéhyde amylique bout à 110 degrés, tandis que nous avons trouvé 92°,5. On trouve, dans ces mêmes ouvrages, que la densité de cette substance est, à 15 degrés, représentée par 0,820, tandis que nous avons trouvé, à la même température, 0,8075 seulement.

Nous avons cru qu'il pouvait être *intéressant* de profiter de nos produits préparés et purifiés avec soin, pour en obtenir quelques dérivés éthérés peu connus ou non encore préparés sur une échelle suffisante, afin d'en étudier avec fruit les principales propriétés.

DÉRIVÉS AMYLIQUES DIVERS.

Butyrate amylique : $C^8H^7O^3, C^{10}H^{11}O$.

Pour l'obtenir, on a d'abord mêlé ensemble, dans une cornue un peu spacieuse, 528 grammes d'alcool amylique et 756 grammes de butyrate de potasse sec et concassé;

puis on a ajouté au mélange peu à peu, et par très-petites quantités à la fois, en ayant soin d'agiter le mélange après chaque addition, 588 grammes d'acide sulfurique ordinaire; le mélange s'échauffait à chaque addition, et un nuage blanc formé de vapeurs agréables, très-denses, s'élevait dans le dôme et jusque dans le col de la cornue.

Lorsqu'on eut ainsi versé, par fractions intermittentes successives, environ les $\frac{3}{5}$ de la dose d'acide, le mélange qui, après s'être presque entièrement fluidifié, était devenu pâteux, s'est presque subitement séparé en deux couches: l'une inférieure, presque entièrement solide, était formée principalement de sulfate de potasse; l'autre, supérieure, liquide, un peu colorée, surnageait au-dessus de la masse saline. A ce moment, le liquide se mit à bouillir spontanément, en s'échauffant encore davantage.

Lorsque cette ébullition se ralentit un peu, on la raviva par l'agitation; les dernières additions d'acide sulfurique augmentèrent encore notablement la couche éthérée, mais sans reproduire d'une manière sensible l'effervescence dont nous venons de parler.

On a laissé alors le mélange se refroidir pendant deux heures, pour faciliter le dépôt du sulfate acide de potasse, puis on a décanté et soutiré le liquide éthéré au moyen d'un entonnoir à robinet. La couche décantée paraissait très-homogène.

On a versé dans la cornue environ 80 grammes d'eau pour faciliter l'expulsion de l'éther emprisonné dans la matière saline, et porté le tout à 55 ou 60 degrés. Il s'en est séparé une petite couche qui, par décantation, a donné encore environ 50 à 60 grammes d'éther brut.

Le total du produit brut, clair, avant sa rectification s'élevait à 910 grammes; la théorie indiquait 948 grammes. Il était difficile, en présence des causes de pertes inévitables, d'approcher plus près du résultat prévu.

Soumis à plusieurs rectifications successives avec rétro-

gradation, dans chacune desquelles on mettait de côté les premières et les dernières fractions condensées, on a pu en séparer en très-majeure partie une substance parfaitement limpide, incolore, douée d'une agréable odeur de pomme de reinette lorsqu'on la respire mélangée de beaucoup d'air. L'odeur est beaucoup moins agréable lorsqu'on respire la vapeur en trop grande abondance à la fois.

Ce produit, bouillant très-régulièrement à 170°,5, sous la pression de 765 millimètres, soit à peu près à 170°,3 [1], sous la pression normale de 760 millimètres, avait pour densité :

à 0°	0,8769
à 55,4..........	0,8264
à 100,2..........	0,7839
à 139,5..........	0,7446

Si, au moyen de ces données, nous calculons la densité et les volumes de 10 en 10 degrés, en prenant pour unité soit le volume à zéro, soit le volume à la température d'ébullition du liquide, nous trouvons les résultats inscrits dans le tableau ci-après :

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	Volumes. ($v_{170,3} = 1$).
0°..........	0,8769	1,000	0,812
10..........	0,868	1,010	0,8205
20..........	0,8591	1,021	0,829
30..........	0,8501	1,032	0,838
40..........	0,8407	1,043	0,8475
50..........	0,8312	1,055	0,857

(1) Lorsqu'il ne reste plus que des traces d'humidité, il est extrêmement difficile de s'en débarrasser, bien que le butyrate amylique ne paraisse pas dissoudre beaucoup d'eau. La moindre trace d'humidité donne lieu, pendant la détermination de la densité, à une température un peu élevée, à un dégagement de bulles microscopiques s'élevant dans la colonne liquide du tube à densité, et pouvant la diviser. La même observation peut s'appliquer au cas où l'éther contiendrait des traces d'alcool amylique non éthérifié.

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	($v_{172} = 1$).
60°	0,8219	1,067	0,867
70	0,8123	1,080	0,877
80	0,8021	1,093	0,8875
90	0,7931	1,106	0,898
100	0,7837	1,119	0,9095
110	0,7745	1,134	0,921
120	0,7645	1,148	0,933
130	0,7545	1,163	0,945
140	0,7445	1,179	0,958
150	0,734	1,1955	0,971
160	0,7235	1,2125	0,9855
170,3	0,7127	1,2315	1,000

Nous en avons renfermé une partie dans des tubes scellés à la lampe, et le reste a été traité par la potasse hydratée pour en séparer l'acide à l'état de butyrate et l'alcool amylique à l'état de liberté.

Valérianate amylique : $C^{10}H^9O^3, C^{10}H^{11}O$.

Lorsqu'on fait agir sur l'alcool amylique, en présence de l'eau, un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, la température s'élève beaucoup, si l'on n'a pas soin d'entourer d'eau froide le mélange des substances réagissantes, ou si ce mélange est effectué trop rapidement. Cette élévation de température tend à diminuer la proportion de valérianate amylique produit aux dépens des matières employées.

Après divers essais plus ou moins satisfaisants, nous avons adopté, pour la préparation de cet éther, les dispositions suivantes. On mélangeait d'abord 540 grammes d'alcool amylique avec 825 à 850 grammes d'acide sulfurique préalablement étendu de son volume d'eau (environ 400 grammes) et refroidi. On versait le tout dans un grand bocal à large ouverture, d'environ 4 à 5 litres de capacité,

muni d'un agitateur à tige verticale. Après avoir ajouté ensuite environ 2250 grammes d'eau, on y faisait arriver peu à peu, et par petites quantités à la fois, en agitant constamment, 675 grammes de bichromate de potasse en poudre fine. Le bocal dans lequel se faisait le mélange était placé dans une caisse pleine d'eau froide constamment renouvelée ([1]).

Pour aller plus vite, on opérait à la fois sur deux flacons semblables, placés côte à côte, et dont les agitateurs étaient rendus solidaires au moyen d'une corde enroulée sur une poulie fixe, disposition qui avait encore l'avantage de rendre l'agitation plus facile et moins pénible.

Une semblable opération double, lorsque tout était préparé et pesé d'avance, exigeait environ deux heures pour être conduite à bonne fin.

Les transformations du genre de celle que nous nous proposions de réaliser peuvent s'exprimer d'une manière générale, par la formule

$$6C^{2n}H^{2n+2}O^2 + 4(Cr^2O^6, KO) + 16SO^3$$
$$= 12HO + 3(C^{2n}H^{2n-1}O^3, C^{2n}H^{2n+1}O) + 4(3SO^3, Cr^2O^3; SO^3KO),$$

qui s'appliquerait successivement aux alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, amylique, etc., en y supposant $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$, etc.

Elle devient donc, dans ce dernier cas, celui même qui nous occupe :

$$6C^{10}H^{12}O^2 + 4(Cr^2O^6, KO) + 16SO^3$$
$$= 12HO + 3(C^{10}H^9O^3, C^{10}H^{11}O) + 4\{3SO^3, Cr^2O^3; SO^3KO\}.$$

([1]) Au lieu de faire arriver le bichromate par petites parties à la fois dans le mélange d'eau et d'alcool, on peut faire arriver goutte à goutte l'acide sulfurique étendu dans le mélange d'eau de bichromate et d'alcool. Ce procédé serait même plus commode dans une préparation en grand. Les résultats qu'il nous a donnés, comme rendement, ne diffèrent pas sensiblement de ceux du procédé que nous avons suivi d'abord. Ce que nous venons de dire pour la préparation du valérianate amylique s'applique également à la préparation du butyrate butylique et à celle du propionate propylique.

La production d'un éther composé de cette nature, aux dépens de l'alcool correspondant, paraît donc se réduire à une simple soustraction de deux équivalents d'hydrogène pour chaque équivalent d'alcool; or nous savons que, par l'élimination de deux équivalents d'hydrogène, on peut aussi transformer un alcool en aldéhyde isomère avec l'alcool dont il s'agit. L'expérience prouve, en effet, que, sous l'influence combinée de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, il se formait toujours, dans le produit brut de nos opérations, une quantité notable d'aldéhyde. L'expérience nous a montré aussi qu'il s'en produisait d'autant moins, toutes choses égales d'ailleurs, que le mélange était maintenu à une température plus basse pendant la réaction.

Revenons maintenant à notre opération : lorsque la réaction était terminée, le liquide étant froid, on séparait, au moyen d'un entonnoir à robinet, la couche éthérée surnageante qui représentait, en moyenne, les 80 ou 85 centièmes du poids de l'alcool amylique employé.

Cette couche se composait essentiellement de valérianate amylique (environ les $\frac{4}{5}$), d'aldéhyde amylique, d'un peu d'acide valérianique, et d'une petite quantité d'alcool non transformé.

On en a opéré la séparation par une série de distillations méthodiques successives, après l'avoir préalablement lavé avec un peu d'eau alcalisée, puis desséché.

Le valérianate amylique ainsi obtenu est un liquide limpide, incolore, doué d'une odeur agréable de fruits et rappelant un peu la menthe, produisant sur les bronches une irritation qui provoque la toux, bouillant régulièrement à 190 degrés. Il a pour densité :

à 0°	0,874
à 50,67	0,832
à 100	0,787
à 149,5	0,740

Si, au moyen de ces données, on calcule sa densité à diverses températures, ainsi que la marche de sa dilatation à partir de zéro, et celle de sa contraction, en prenant pour unité le volume à la température de son ébullition, on trouve :

Températures.	Densités.	Volumes.	
		$(v_0 = 1)$.	$(v_{190} = 1)$.
0°.........	0,874	1,000	0,801
10.........	0,866	1,009	0,8085
20.........	0,858	1,0185	0,816
30.........	0,850	1,0285	0,824
40.........	0,841	1,039	0,832
50.........	0,833	1,049	0,8405
60.........	0,824	1,060	0,8495
70.........	0,815	1,072	0,859
80.........	0,806	1,084	0,8685
60.........	0,797	1,097	0,879
100.........	0,787	1,110	0,8895
110.........	0,7775	1,124	0,900
120.........	0,768	1,138	0,911
130.........	0,7585	1,152	0,923
140.........	0,749	1,167	0,935
150.........	0,7395	1,182	0,947
160.........	0,730	1,198	0,959
170.........	0,720	1,214	0,972
180.........	0,710	1,231	0,986
190.........	0,700	1,2485	1,000

Lorsqu'on distille du valérianate amylique dans une cornue de dimensions allongées, et qu'on ne pousse pas trop activement le feu sous la cornue, il se forme, sous l'influence condensante de l'air ambiant, un nuage extrêmement dense, à une certaine distance du liquide, et il se détache continuellement, de la partie inférieure du nuage, une petite pluie fine de gouttelettes qui retombent dans le liquide et qu'on rend facilement visibles en éclairant la cornue par derrière et de côté au moyen d'une bougie, et en opérant dans une chambre obscure. On peut faire durer

l'expérience aussi longtemps qu'on le veut, en ménageant convenablement le feu.

Nous avons préparé ainsi, dans une première série d'oxydation, plus de 3kg,1 de valérianate amylique pur que nous avons transformé en valérianate de potasse destiné à préparer ensuite les valérianates méthylique, éthylique, propylique et butylique dont nous avons étudié les propriétés, et dont nous avons ensuite décomposé la majeure partie pour la ramener à l'état de valérianate de potasse destiné à d'autres études.

IV.

COMPOSÉS ÉTHÉRÉS DIVERS DÉRIVÉS INDIRECTEMENT DES ALCOOLS PROPYLIQUE ET AMYLIQUE.

Valérianate méthylique : $C^{10}H^9O^3, C^2H^3O$.

Pour préparer le valérianate méthylique, on a mis dans une cornue 700 grammes de valérianate de potasse sec et 150 grammes d'alcool méthylique. Au bout de quelques heures de contact le valérianate de potasse était en grande partie dissous dans l'alcool.

On a ajouté alors, par très-petites portions à la fois, 300 grammes d'acide sulfurique ordinaire. A chaque addition d'acide, il se produisait une élévation de température instantanée assez considérable.

Après avoir ainsi versé peu à peu l'acide sulfurique, en agitant le mélange à chaque fois pour uniformiser la réaction, ce qui a duré environ une heure, on a laissé le tout séjourner pendant une nuit dans la cornue bien bouchée, après y avoir ajouté environ 75 grammes d'eau pour faciliter la séparation du liquide éthéré en voie de formation.

Par distillation directe du mélange, on en a retiré d'abord environ 300 grammes de produit auquel est venue s'en ajouter ensuite une nouvelle quantité obtenue par le lavage du contenu de la cornue avec une petite quantité d'eau.

Le liquide brut total ainsi obtenu a donné, à la rectification, une proportion assez notable d'alcool méthylique non éthérifié qui s'est dégagé le premier, et plus tard un résidu d'acide valérianique libre assez abondant.

Après avoir mêlé ensemble le liquide alcoolique et le résidu acide, nous y avons ajouté une soixantaine de grammes d'acide sulfurique ordinaire, le mélange s'est échauffé par l'agitation, et la rectification de la couche liquide surnageante nous a montré que la presque totalité de l'alcool méthylique restant avait été éthérifiée. Une nouvelle opération, faite directement avec un mélange d'alcool méthylique et d'acide valérianique en proportion convenable, sous l'influence d'une quantité d'acide sulfurique égale à la moitié de l'acide valérianique employé, est venue nous montrer que, dans ces conditions, l'éthérification se fait aussi facilement que dans le cas de l'acide butyrique.

La rectification plusieurs fois répétée du liquide obtenu par ces deux procédés nous a permis d'en séparer sans peine plus de la moitié entre 116 et 122 degrés; après trois ou quatre reprises avec rétrogradation, nous avons obtenu un abondant produit bouillant à 117°,25 sous la pression de 755 millimètres (soit 117°,5 sous la pression normale).

Le valérianate méthylique est doué d'une odeur assez suave, rappelant un peu celle de la banane mûre; il communique à l'eau une saveur un peu poivrée, rappelant en outre celle du fruit que nous venons de citer.

Nous avons trouvé, pour sa densité,

à 0°..............	0,9005
à 41,5............	0,8581
à 64,3............	0,8343
à 100,1...........	0,7945

Si, au moyen de ces données, on calcule sa densité à diverses températures, de 10 en 10 degrés, par exemple depuis zéro jusqu'à 117°,5, et qu'on en déduise les volumes

correspondants, en prenant pour unité soit le volume à zéro, soit le volume à la température de son ébullition, on trouve les résultats qui vont suivre :

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	Volumes. ($v_{117,5} = 1$).
0°	0,9005	1,000	0,860
10	0,8905	1,0112	0,8695
20	0,8804	1,0228	0,879
30	0,8703	1,0347	0,890
40	0,8597	1,0474	0,901
50	0,8492	1,0604	0,912
60	0,8388	1,0735	0,923
70	0,8279	1,0877	0,935
80	0,817	1,1022	0,948
90	0,806	1,1172	0,961
100	0,7945	1,1334	0,974
110	0,783	1,1500	0,989
117,5	0,7743	1,163	1,000

Le valérianate méthylique est isomère avec l'aldéhyde propylique, comme le montre l'égalité

$$C^{10}H^9O^3, C^2H^3O = 2C^6H^6O^2.$$

Propionate éthylique : $C^6H^5O^3 + C^4H^5O$.

Après avoir mis ensemble, dans une cornue suffisamment spacieuse, 448 grammes de propioniate sec de potasse et 200 grammes d'alcool vinique à 95 degrés centésimaux, on a versé sur le mélange, en petites portions à la fois, 440 grammes d'acide sulfurique ordinaire, en ayant soin d'agiter, après chaque addition d'acide, pour faciliter la réaction et la rendre plus uniforme. Il se produisait, à chaque addition partielle d'acide sulfurique, un assez grand dégagement de chaleur pour produire, sans l'intervention du feu, la distillation d'une portion notable de liquide.

La séparation du produit éthéré brut s'est opérée comme

celle du propionate butylique (*voir* p. 324), et il s'y trouvait, avant la rectification, une quantité notable d'acide propionique, qui paraît pouvoir s'y maintenir facilement en dissolution.

La déshydratation du produit peut s'opérer assez facilement en l'agitant avec un peu d'acide sulfurique concentré, dont on évite, d'ailleurs, de prolonger trop le contact avec l'éther.

Soumis ensuite, avec les précautions d'usage, à une série de rectifications successives, ce produit brut a fourni du propionate éthylique parfaitement limpide et incolore, bouillant régulièrement à une température très-peu différente de 100 degrés sous la pression ordinaire. Son odeur, très-agréable, mais étourdissante, rappelle celle de l'acétate éthylique. Nous avons trouvé, pour son poids spécifique,

à 0°	0,9139
à 45,1	0,8625
à 83	0,816

Calculant, au moyen de ces données, les poids spécifiques du propionate éthylique de 10 en 10 degrés, ainsi que les volumes, en prenant pour unité soit le volume à zéro, soit le volume à 100 degrés, on trouve :

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	Volumes. ($v_{100} = 1$).
0°	0,9139	1,000	0,8695
10	0,9027	1,0122	0,880
20	0,891	1,025	0,891
30	0,8798	1,038	0,9025
40	0,8682	1,052	0,9145
50	0,8563	1,0665	0,927
60	0,8442	1,0816	0,940
70	0,832	1,0975	0,954
80	0,8195	1,1142	0,9685
90	0,807	1,1313	0,983
100	0,7934	1,1505	1,000

Le propionate éthylique est isomère avec l'acide valérianique monohydraté; en effet, on a l'égalité

$$C^6H^5O^3, C^4H^5O = C^{10}H^{10}O^4.$$

Valérianate éthylique : $C^{10}H^9O^3, C^4H^5O$.

Pour préparer le valérianate éthylique, nous avons mis ensemble, dans une cornue, de l'alcool vinique à 98 degrés centésimaux et du valérianate de potasse sec dans la proportion d'un peu plus de trois parties de valérianate pour une d'alcool. Nous avons ajouté ensuite au mélange, par très-petites fractions à la fois, de l'acide sulfurique concentré, dans la proportion de 170 pour 100 de l'alcool employé.

La réaction est assez vive pour qu'il soit prudent d'y consacrer plusieurs heures à verser l'acide sulfurique, même lorsqu'on n'opère que sur 200 grammes d'alcool. Après avoir maintenu pendant une heure la température du mélange à 100 degrés environ, nous avons décanté le produit surnageant; le résidu salin de la cornue, traité par un peu d'eau, a donné encore une petite quantité d'éther qu'on a séparée, au moyen d'un entonnoir à robinet, de l'eau qu'elle surnageait. Au moyen d'une série de rectifications successives avec rétrogradation, on a séparé d'abord un produit impur dans lequel se trouvaient les dernières traces d'eau, d'alcool non éthérifié, puis, vers la fin, un autre produit impur contenant les dernières traces d'acide valérianique.

Après sept ou huit rectifications méthodiques de cette nature, en ayant soin de mettre à part les premières et les dernières gouttes, nous avons obtenu un liquide éthéré parfaitement limpide, neutre, bouillant d'une manière très-régulière à 135°,5 sous la pression normale de 760 millimètres.

Le valérianate éthylique est doué d'une odeur très-

agréable, rappelant tout à la fois celle de la pomme de reinette et de la menthe aquatique, très-pénétrante et provoquant la toux lorsque la vapeur se trouve en proportion un peu notable dans l'air qu'on respire.

Sa saveur, très-piquante, paraît intermédiaire entre celle de la menthe poivrée et celle du radis doux. Cette saveur se modifie, d'ailleurs, d'une manière notable au contact de la salive.

Pour qu'il ne restât plus de doute sur la véritable constitution de cette substance, nous en avons décomposé une partie assez considérable par la potasse hydratée.

Sensiblement nulle à froid, l'action s'est manifestée peu à peu, sous l'influence d'une température progressivement élevée, et s'est parfaitement régularisée; elle est complète au bout de trente-cinq à quarante minutes. On a obtenu ainsi environ 32 pour 100 d'alcool brut un peu hydraté, qui, après vingt-quatre heures de contact avec du carbonate de potasse bien sec, bouillait un peu au-dessous de 79 degrés. Le sel de potasse obtenu par cette décomposition nous a parfaitement reproduit les caractères fondamentaux de l'acide valérianique, lorsqu'on l'a traité par l'acide sulfurique concentré.

Le poids spécifique du valérianate éthylique, pris à diverses températures, nous a donné les résultats suivants :

à 0°	0,886
à 55,7	0,832
à 99,63	0,7843
à 122,5	0,7582

Calculant, au moyen de ces données, de 10 en 10 degrés, les poids spécifiques et les volumes, en prenant pour unité soit le volume à zéro, soit le volume à $135^\circ,5$, on trouve :

Températures.	Densités.	Volumes. ($v_0 = 1$).	($v_{135,5} = 1$).
0	0,886	1,000	0,8398
10........	0,8767	1,0104	0,8493
20........	0,8673	1,0218	0,8592
30........	0,857	1,0337	0,899
40........	0,8475	1,0458	0,8792
50........	0,8378	1,0583	0,8894
60........	0,8281	1,0712	0,9007
70........	0,817	1,0845	0,911
80........	0,8054	1,0988	0,924
90........	0,7938	1,1138	0,937
100........	0,784	1,1295	0,9495
110........	0,7728	1,1459	0,963
120........	0,7617	1,1632	0,977
130........	0,7496	1,1808	0,993
135,5......	0,7441	1,190	1,000

La majeure partie du valérianate ainsi obtenu a été, comme la plus grande partie des autres valérianates, décomposée par la potasse pour régénérer du valérianate de potasse plus facile à conserver.

Qu'il nous soit permis, dès à présent, de faire quelques rapprochements d'isomérie entre les composés dont nous venons de faire l'étude; ces rapprochements pourraient être beaucoup plus nombreux; nous nous bornons ici aux plus simples et aux plus naturels, nous réservant d'y revenir plus tard d'une manière plus complète.

1° L'éther vinique normal est isomère avec l'alcool butylique; en effet,

$$2C^4H^5O = C^8H^{10}O^2.$$

2° Le formiate propylique est isomère avec l'aldéhyde vinique, avec le propionate méthylique et avec l'acétate éthylique; en effet,

$$\begin{aligned} C^2HO^3,\ C^6H^7O &= 2C^4H^4O^2 \\ &= C^6H^5O,\ C^2H^3O \\ &= C^4H^3O^3,\ C^4H^5O. \end{aligned}$$

3° L'acétate propylique est isomère avec le propionate éthylique, avec le butyrate méthylique, avec le formiate butylique; en effet,

$$C^4H^3O^3, C^6H^7O = C^6H^5O^3, C^4H^5O$$
$$= C^8H^7O^3, C^2H^3O$$
$$= C^2HO^3, C^8H^9O.$$

4° Le propionate propylique est isomère avec l'aldéhyde propylique, avec l'acétate butylique. avec le butyrate éthylique, avec le valérianate méthylique, avec le formiate amylique; car on a

$$C^6H^5O^3, C^6H^7O^3 = 2C^6H^6O^2$$
$$= C^4H^3O^3, C^8H^9O$$
$$= C^8H^7O^3, C^4H^5O$$
$$= C^{10}H^9O^3, C^2H^3O$$
$$= C^2HO^3, C^{10}H^{11}O.$$

5° Le butyrate propylique est isomère avec le propionate butylique, avec le valérianate éthylique, avec l'acétate amylique; puisqu'on a

$$C^8H^7O^3, C^6H^7O = C^6H^5O^3, C^8H^9O$$
$$= C^{10}H^9O^3, C^4H^5O$$
$$= C^4H^3O^3, C^{10}H^{11}O.$$

6° Le valérianate propylique est isomère avec le propionate amylique, avec le butyrate butylique, avec l'aldéhyde butylique; en effet,

$$C^{10}H^9O^3, C^6H^7O = C^6H^5O^3, C^{10}H^{11}O$$
$$= C^8H^7O^3, C^8H^9O$$
$$= 2C^8H^8O^2.$$

7° Le valérianate butylique est isomère avec le butyrate amylique; puisqu'on a

$$C^{10}H^9O^3, C^8H^9O = C^8H^7O^3, C^{10}H^{11}O.$$

8° Enfin, il résulte de l'égalité

$$C^{10}H^9O^3, C^{10}H^{11}O = 2C^{10}H^{10}O^2$$

que le valérianate amylique est isomère avec l'aldéhyde amylique.

Nous aurions à tirer diverses conséquences de ces rapprochements; nous préférons attendre, pour leur donner une plus grande généralité, que nos études aient porté sur un plus grand nombre de cas.

Dans un Mémoire ultérieur, nous compléterons notre travail, que de graves événements sont venus interrompre, et nous ferons connaître d'autres faits et d'autres substances dont l'étude, encore incomplète, se rattache d'une manière assez intime à celle dont nous venons de publier les deux premières Parties.

C'est alors seulement qu'il nous sera possible de formuler, d'une manière générale, l'ensemble des conséquences fondamentales qui découlent des faits que nous avons été à même d'observer.

En attendant, nous croyons pouvoir présenter ici l'exposé de quelques faits remarquables auxquels il eût été difficile de donner, dans le corps du Mémoire, la place qu'ils nous semblent mériter.

Quelques observations au sujet de la distillation simultanée de l'eau et de certains alcools insolubles dans l'eau.

Nous avons déjà signalé, d'une manière incidente, au commencement de ce travail, page 251, le fait remarquable que présente la distillation d'un mélange d'alcool amylique pur et d'eau.

Lorsqu'on chauffe un pareil mélange dans un appareil distillatoire, on voit la température du liquide s'élever rapidement jusqu'à 96 degrés. *A ce point, le liquide entre en pleine ébullition et la température devient remarquablement constante.*

Il passe à la distillation un mélange trouble d'eau et d'alcool amylique, qui se sépare promptement en deux couches : l'une, supérieure, se compose d'alcool amylique ; l'autre, inférieure, n'est autre chose que de l'eau.

Si, pendant le cours de la distillation, on examine à diverses reprises les deux couches du liquide condensé, en multipliant les fractionnements du produit ainsi obtenu, on reconnaît que, *pendant toute la durée de l'opération et tant que la température d'ébullition se maintient à 96 degrés, les volumes de l'eau et de l'alcool amylique condensés sont entre eux dans un rapport constant*, qui *est celui de 2 à 3.*

Les choses se maintiennent en cet état, jusqu'à ce que, l'une des substances venant à manquer, il ne reste plus dans l'appareil que l'eau pure, s'il contenait primitivement plus de 2 volumes d'eau pour 3 volumes d'alcool amylique, ou qu'il ne reste plus que ce dernier, s'il avait été primitivement mélangé en excès, c'est-à-dire si la proportion originelle dépassait 150 parties d'alcool pour 100 d'eau, en volume. Dans le premier cas, la température s'élève brusquement à 100 degrés ; dans le second cas, à 130 degrés.

Ce triple résultat :

Température d'ébullition constante,

Température d'ébullition inférieure à celle du plus volatil des deux liquides,

Constance du rapport des deux substances qui distillent simultanément,

ce triple résultat, disons-nous, a paru chose assez remarquable, en elle-même d'abord, et ensuite par ses conséquences pratiques, sur lesquelles nous reviendrons bientôt, lorsque les faits constatés par l'ensemble de nos recherches auront été coordonnés et discutés.

Évidemment, il ne fallait pas voir là un fait isolé, singulier, mais plutôt un cas particulier d'une loi plus géné-

rale dont il importait de trouver l'expression. Nous avons donc soumis à la même série d'épreuves l'alcool butylique, assez peu soluble dans l'eau pour pouvoir être assimilé, sous ce rapport, à l'alcool amylique. Nous avons donc mis dans une cornue de l'eau et de l'alcool butylique, et chauffé le mélange. L'ébullition, d'abord un peu irrégulière et parfois tumultueuse, a été facilement régularisée par l'addition de quelques bouts de fil de platine et de deux ou trois petits fragments de pierre-ponce.

La température d'ébullition s'est élevée jusqu'à 90°,5 et est restée ensuite *remarquablement stationnaire jusqu'à complète disparition de l'alcool butylique* en présence d'un excès d'eau.

En fractionnant les produits condensés pendant la distillation, on y a constamment trouvé, sur 6 parties en volume, 5 d'alcool butylique et 1 partie d'eau.

Voici, d'ailleurs, les résultats numériques des observations que nous avons faites :

PREMIÈRE SÉRIE.

	Température d'ébullition.	Alcool recueilli.	Eau.
	o	cc	cc
1re observation ...	90,5	50	10
2e » ...	90,5	50	10
3e » ...	90,5	50	10
4e » ...	90,5	50	10
5e » ...	90,5	50	10
6e » ...	90,5	50	10
7e » ...	90,5	50	10

DEUXIÈME SÉRIE.

1re observation ...	90,5	50	10
2e » ...	90,5	50	10
3e » ...	90,5	50	10
4e » ...	90,5	50	10
5e » ...	90,5	50	10
6e » ...	90,5	50	10
7e » ...	90,5	50	10

Il est impossible de trouver, dans les résultats, une constance plus complète et plus remarquable.

Lorsque, par suite de la continuation de la distillation, l'une des deux substances, l'eau ou l'alcool, vient à rester seule dans la cornue, la température d'ébullition s'élève à 100 degrés si l'eau prédominait, ou à 108 si c'était l'alcool butylique. Nous retrouvons donc encore ici, comme dans le cas de l'alcool amylique :

1° *Température d'ébullition constante;*

2° *Température d'ébullition inférieure à celle du plus volatil des deux liquides;*

3° *Constance du rapport des deux substances qui distillent simultanément.*

Dans le cas du mélange d'eau et d'alcool amylique, l'abaissement de la température d'ébullition est

Par rapport à celle de l'eau, de...........	4 degrés
Par rapport à celle de l'alcool amylique, de.	34 degrés

Dans le cas du mélange d'eau et d'alcool butylique, l'abaissement de la température d'ébullition est,

Par rapport à celle de l'eau, de................	9°,5
Par rapport à celle de l'alcool butylique, de....	17°,5

Ceci bien établi, nous nous sommes demandé ce qui arriverait si, au lieu de n'employer avec l'eau que l'alcool amylique ou l'alcool butylique, on soumettait à la distillation un mélange de ces trois substances.

La température d'ébullition d'un pareil mélange n'est plus stationnaire; elle va constamment en s'élevant depuis le commencement de la distillation jusqu'à la fin, mais elle est toujours comprise entre 90°,5 et 96 degrés. Elle paraît d'autant plus élevée, que la proportion d'alcool amylique est relativement plus considérable dans le mélange. La proportion d'eau qui passe à la distillation va aussi en augmen-

tant avec la température d'ébullition du mélange ; mais, si elle est toujours supérieure à $\frac{1}{6}$ du volume total (cas du mélange d'eau et d'alcool butylique), elle est toujours inférieure à $\frac{2}{5}$ du volume total du liquide distillé (cas du mélange d'eau et d'alcool amylique pur).

Il semble résulter de là que, soumis à la distillation, un mélange d'eau, d'alcool butylique et d'alcool amylique donnera des produits de plus en plus pauvres en alcool butylique et de plus en plus riches en alcool amylique, et que la séparation de ces deux substances ne sera que progressive, comme lorsqu'on traite le mélange en l'absence de l'eau.

En attendant qu'il nous soit permis de formuler des conclusions plus générales, nous pouvons déjà énoncer les suivantes :

1° *Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange binaire d'eau et d'alcool amylique ou d'eau et d'alcool butylique, la température d'ébullition du mélange reste constante jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un seul des deux liquides dans l'appareil distillatoire ;*

2° *Cette température d'ébullition du mélange est toujours inférieure à celle du liquide le plus volatil, c'est-à-dire, dans le cas actuel, inférieure à* 100 *degrés.*

3° *Pour chacun des mélanges, il existe un rapport constant entre les proportions d'eau et d'alcool qui passent à la distillation, mais ce rapport varie de l'un des mélanges à l'autre* (il est de 2 à 3 dans le cas du mélange d'eau et d'alcool amylique, et de 1 à 5 dans le cas du mélange d'eau et d'alcool butylique).

4° Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange ternaire d'eau, d'alcool amylique et d'alcool butylique, la température d'ébullition du mélange n'est plus constante ; elle varie suivant les proportions relatives des deux alcools, mais elle reste toujours inférieure à celle du plus volatil des trois liquides, et comprise entre celles des deux mélanges binaires dont il a été question plus haut.

Le rapport qui existe entre la proportion d'eau qui distille et la proportion du mélange d'alcools qui l'accompagne n'est plus constant; ce rapport augmente avec la température d'ébullition du mélange, tout en restant compris entre les limites des rapports correspondants précédemment observés dans le cas des deux mélanges binaires soumis à l'expérience, c'est-à-dire entre $\frac{1}{5}$ et $\frac{2}{3}$.

Dans un prochain Mémoire, nous citerons de nouveaux faits analogues et nous essaierons d'en tirer des conséquences pratiques dont puissent profiter la science et l'industrie.

ÉLECTROLYSE DE L'ACIDE PHTALIQUE;

PAR M. EDME BOURGOIN.

L'acide phtalique étant bibasique, ses sels, soumis à l'action du courant, doivent se décomposer ainsi qu'il suit :

$$C^{16}H^4M^2O^8 = \underbrace{(C^{16}H^4O^6 + O^2)}_{\text{Pôle positif.}} + \underbrace{M^2}_{\text{Pôle négatif.}} \quad (^1)$$

Il peut maintenant se présenter trois cas :

1° L'acide se régénère, et il ne dégage que de l'oxygène au pôle positif,

$$(C^{16}H^4O^6 + O^2) + H^2O^2 = C^{16}H^6O^8 + O^2;$$

2° L'acide se régénère en partie seulement, et le reste subit une oxydation profonde, à la manière de l'acide benzoïque, par exemple;

3° Il se produit une oxydation normale, constituant ce que j'ai appelé ailleurs la *réaction caractéristique* de l'acide organique,

$$(C^{16}H^4O^6 + O^2) = 2C^2O^4 + C^{12}H^4.$$

---

(1) H = 1; O = 8; C = 6.

Les expériences qui vont suivre ont été faites surtout en vue de provoquer cette dernière réaction et d'obtenir ainsi un carbure nouveau, le phénylène.

Ceci posé, voici les résultats fournis par l'acide phtalique et ses sels.

I. — *Acide phtalique libre.*

L'acide sur lequel j'ai opéré a été purifié en le dissolvant à deux reprises différentes dans les alcalis, et en le précitant par l'acide chlorhydrique, puis en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante. Ainsi obtenu, il se présente sous forme de cristaux parfaitement blancs, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau; 100 parties d'eau saturée, soit par une agitation prolongée en présence d'un excès d'acide, soit à l'aide d'une dissolution faite à chaud, puis refroidie lentement, contenaient

0,5276

à la température de 12 degrés, ainsi que le démontre le dosage suivant :

0,494 ($S^2H^2O^8$) exigeant........	426 div. de baryte,
100 de la solution saturée à 12°...	268 div. 6;

d'où

$$\frac{166 \times 0,494 \times 268,6}{98 \times 426} = 0,5276.$$

Cet acide, desséché à 100 degrés, était d'ailleurs parfaitement pur, comme le prouve la détermination suivante faite en vue de vérifier son équivalent :

Matière.....................	0,268,
Exigé pour la saturation......	136 div. de baryte;

d'où l'on déduit, pour l'équivalent,

$$x = \frac{426 \times 98 \times 0,268}{0,494 \times 136} = 166,5.$$

L'acide que l'on obtient, soit par précipitation, soit par cristallisation dans l'eau et dessiccation à la température ordinaire, présente exactement la même composition : l'acide phtalique ne donne donc pas naissance à un hydrate dans ces circonstances.

Sa solution aqueuse conduit mal le courant. A l'aide de dix éléments de Bunsen, on n'obtient qu'un faible dégagement de gaz, car dans l'espace de deux jours, il ne s'est dégagé que $36^{cc},5$ de gaz au pôle positif. Ce gaz est de l'oxygène pur provenant exclusivement de l'acide. En effet, si l'on soumet à l'analyse, à la fin de l'expérience, les liquides contenus dans chaque compartiment, on constate que l'acide s'est régulièrement concentré dans le compartiment positif, et que cette concentration est en rapport avec la quantité de gaz obtenu. Voici l'un de ces dosages :

10^{cc} liq. primitif ont exigé pour la saturation		15,5 div. de baryte.	
Après l'expérience,	10^{cc} liq. positif....	21,5	»
	10^{cc} liq. négatif....	9,5	»

En résumé, l'eau n'est pas décomposée par le courant et l'acide seul est électrolysé d'après l'équation suivante :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = (C^{16}H^{4}O^{6} + O^{2}) + H^{2};$$

au pôle positif,

$$(C^{16}H^{4}O^{6} + O^{2}) + H^{2}O^{2} = C^{16}H^{6}O^{8} + O^{2}.$$

II. — *Phtalate neutre de potasse.*

Ce sel, en solution concentrée, s'électrolyse facilement. Au pôle négatif, il ne se dégage que de l'hydrogène, et le compartiment devient fortement alcalin ; au pôle positif, il se dépose bientôt sur l'électrode une couche cristalline, et l'on recueille de l'oxygène contenant des quantités sensiblement égales d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Voici l'analyse du gaz après vingt-quatre heures :

Div. gaz....................	353,5	
Après l'action de la potasse....	335	$C^2O^4 = 18,5$
» du pyrogallate...	21	$O^2 = 314$
» chlorure acide...	1,5	$C^2O^2 = 19,5$

D'où l'on déduit :

Acide carbonique..........	5,3
Oxyde de carbone.........	5,5
Oxygène.................	89,2

Le dépôt, bien lavé à l'eau distillée froide, puis desséché à 100 degrés, est constitué par de l'acide phtalique pur. En effet, 0,323 de ce produit ayant exigé pour la saturation 163^{div},5 de baryte, on a, pour l'équivalent,

$$x = \frac{426 \times 98 \times 0,323}{0,494 \times 163,8} = 166,6.$$

De ce qui précède, on doit conclure que le courant sépare les éléments du sel en deux parties : le métal alcalin va au pôle négatif, tandis que le reste des éléments du sel est mis en liberté à l'autre pôle.

Cependant, pour avoir une expression exacte du phénomène, il faut ajouter qu'une petite quantité d'acide, au moment où il prend naissance, est oxydée au pôle positif, avec production d'eau, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, d'après une équation analogue à la suivante,

$$C^{16}H^6O^8 + 12O^2 = 3H^2O^2 + 4C^2O^4 + 4C^2O^2.$$

III. — *Phtalate de potasse et alcali.*

Dans l'espoir d'obtenir la réaction caractéristique de l'acide phtalique, j'ai opéré sur une solution concentrée de phtalate de potasse, additionnée de potasse caustique. Le mélange

$$4C^{16}H^4K^2O^8 + KHO^2$$

se comporte absolument de la même manière que le sel neutre : il se dépose de l'acide phtalique sur l'électrode positif. Il ne se produit pas trace de phénylène dans ces circonstances.

Même résultat négatif avec une dissolution faite à équivalents égaux. Dans les deux cas, l'oxygène contient de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, mais l'oxydation est peu énergique.

En résumé, l'acide phtalique est très stable vis-à-vis du courant; on peut le comparer sous ce rapport à l'acide camphorique ou à l'acide benzoïque qui ne donne pas de phényle dans les mêmes conditions.

Ces acides aromatiques mettent nettement en évidence l'action fondamentale du courant, puisqu'ils se régénèrent au pôle positif, à la manière des acides minéraux, de l'acide sulfurique par exemple.

Parmi les acides aromatiques cependant, j'en ai rencontré deux qui font exception à cette règle, les acides gallique et pyrogallique, dont les sels s'oxydent avec une grande énergie. Au début il ne se dégage pas de gaz au pôle positif, tout l'oxygène étant absorbé ; puis quand cette action est satisfaite, on obtient un mélange d'acide carbonique, d'oxygène et d'oxyde de carbone, dans lequel domine l'acide carbonique.

Il serait intéressant de soumettre à la même série d'épreuves l'acide téréphtalique ; l'expérience peut seule décider s'il se comporte, vis-à-vis du courant, de la même manière que son isomère, l'acide phtalique.

SUR L'ABSENCE DE L'EAU OXYGÉNÉE DANS LA NEIGE TOMBÉE A ROUEN;

Par M. Auguste HOUZEAU.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 7 mars 1870.

Bien que mes recherches antérieures sur la présence de l'eau oxygénée dans la rosée naturelle ou dans celle qui provenait de la condensation par un mélange frigorifique de l'humidité de l'air, ne m'aient toujours donné que des résultats négatifs, j'ai cru devoir reprendre cette question à la suite des résultats contraires obtenus sur l'eau de neige par M. Struve [1]. Ce n'est pas que les nouveaux faits signalés par cet observateur fussent de nature à modifier mon opinion sur l'existence de l'ozone atmosphérique [2], à laquelle M. Struve croit fermement aussi,

(1) Struve. — Note sur la présence de l'eau oxygénée dans l'atmosphère; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 1551, 1869.

(2) Dans les études auxquelles je me suis livré pour savoir si l'activité chimique de l'air était due à la vapeur d'eau oxygénée et aux composés nitreux plutôt qu'à l'ozone, il ne faut pas oublier que j'ai fait usage de méthodes spéciales qui étaient plus sensibles que mon papier de tournesol vineux mi-ioduré *peu sensible*, c'est-à-dire qu'elles accusaient nettement la présence du peroxyde d'hydrogène ou des composés nitreux dans une atmosphère rendue artificiellement active par l'un de ces corps, alors que ceux-ci étaient en proportion trop faible pour bleuir mon papier réactif *peu sensible*. Cependant ce même papier peu sensible prenait dans l'air de la campagne une forte coloration bleue, tandis que ces méthodes spéciales ne parvenaient à décéler dans le même air la moindre trace d'eau oxygénée ou de composés nitreux. Il suit de là, que quels que soient les perfectionnements que l'avenir réserve aux méthodes employées par moi pour rechercher ces corps dans l'atmosphère, ils ne sauraient altérer la valeur actuelle de mes résultats. Vint-on en effet à signaler plus tard, par des procédés encore plus sensibles, la présence dans l'air de l'eau oxygénée ou des composés nitreux, ces résultats nouveaux ne sauraient infirmer les miens à savoir : que, le jour et dans le lieu où j'ai opéré, le peroxyde d'hydrogène, pas plus que les composés nitreux, n'étaient l'unique cause de l'altération

mais ce savant ayant employé dans ses recherches un autre procédé que le mien, il me paraissait encore intéressant de vérifier ses assertions en suivant sa propre méthode, qui est, sans aucune modification, celle de M. Schœnbein.

La neige étant tombée à Rouen, dans la nuit du 26 au 27 octobre 1869 (entre 3 et 7 heures du matin), on recueillit, à 9 heures, près de 2 litres d'eau provenant de la fusion de cette neige par le soleil.

40 centimètres cubes de cette eau, essayés de suite et à diverses reprises, par le réactif ioduro-amidonné et la liqueur ferreuse, ne fournirent toujours que des résultats négatifs, même après une heure de contact avec les agents chimiques (1).

Ainsi, avec la méthode suivie par M. Struve, on n'a pu décéler la présence du peroxyde d'hydrogène dans l'eau de neige (2).

---

que l'air atmosphérique faisait subir, en les colorant en bleu, à mes papiers vineux mi-iodurés.

(1) Voici quelques détails.

La liqueur ioduro-amidonnée se prépare en faisant bouillir 0gr,200 d'amidon dans 10 grammes d'eau pure et ajoutant ensuite à la liqueur 0gr,100 d'iodure de potassium blanc. Après le refroidissement, 4 gouttes (pesant 0gr,130) de cette liqueur, étant versées dans les 40 centimètres cubes d'eau à essayer, ceux-ci étaient ensuite additionnés de 3 à 6 gouttes d'une dissolution neutre de sulfate ferreux ammoniacal au millième.

(2) Un incident vint un instant jeter quelques doutes sur l'exactitude de ces expériences. Pendant que j'opérais moi-même, j'avais chargé l'un de mes aides de contrôler mes résultats. Les siens paraissaient au contraire affirmatifs. Un examen scrupuleux des conditions dans lesquelles il opérait me fit bientôt reconnaître que la colorotion bleuâtre obtenue dans ces essais devait être attribuée à des traces de cyanoferrure que recelaient les vases dans lesquels il recueillait l'eau, lesquels vases lui avaient servi quelques jours auparavant à faire des précipitations métalliques avec le cyanoferrure et le cyanoferride de potassium. Ces composés, en effet, quand ils sont à dose très-faible, se comportent un peu, vis-à-vis du réactif iodo-amido-ferreux, comme l'eau oxygénée, qui, on le sait, dans les liqueurs neutres, ne doit produire la coloration bleue qu'après l'addition du sel de fer.

Les résultats ne cessèrent au contraire de concorder avec les miens quand les essais furent répétés dans des vases neufs.

C'est alors qu'on le rechercha à nouveau, non plus en opérant seulement sur 40 centimètres cubes d'eau, mais sur 5 décilitres, qui furent ramenés à 8 centimètres cubes par ma méthode de concentration (la congélation partielle), et avec toutes les précautions qui ont été signalées dans mon Mémoire [1].

3 centimètres cubes de ce résidu liquide étant essayés au réactif iodo-amido-ferreux, n'ont donné aucune coloration bleue ou violette ; donc absence de l'eau oxygénée.

3 autres centimètres cubes, traités par deux gouttes de la liqueur chromique au $\frac{1}{100}$, et agités avec de l'éther pur, n'ont également fourni qu'un résultat négatif. Et comme d'après cette méthode, ainsi que je l'ai démontré, on peut connaître le peroxyde d'hydrogène dans une eau qui en contient seulement le $\frac{1}{25\,000\,000}$ de son poids, on doit en conclure que l'eau de neige soumise à l'essai ne renferme pas d'eau oxygénée, ou, pour parler plus rigoureusement, n'en renferme pas une proportion qui s'élève au *vingt-cinq millionnième* de son poids.

En portant à la connaissance des chimistes ces nouveaux résultats, qui infirment entièrement ceux de M. Struve, relativement à la présence du peroxyde d'hydrogène dans les eaux météoriques, je ne saurais m'empêcher de les engager à répéter ces expériences sous divers climats et en faisant usage des mêmes méthodes que j'ai décrites, car si un jour les observations de M. Struve venaient à être confirmées, quant à la neige tombée dans le lieu qu'il habite (Amérique?), il faudrait en conclure, ce qui ne me paraît pas impossible, que les eaux météoriques varient de nature ou de composition suivant les localités, ainsi que je l'ai déjà établi pour l'air atmosphérique.

Présentée ainsi la question acquiert une trop grande

---

[1] A. Houzeau, *Méthode pour doser et rechercher de petites quantités d'eau oxygénée* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 466).

importance au point de vue de la physique du globe, pour qu'elle puisse demeurer plus longtemps indifférente aux savants de tous les pays.

Cependant, la recherche d'aussi faibles quantités d'eau oxygénée est une opération toujours si délicate, qu'on ne saurait trop se tenir en garde contre la possibilité de la coexistence de certains principes atmosphériques connus ou inconnus avec le peroxyde d'hydrogène, lesquels principes, venant à être absorbés par les eaux météoriques, pourraient jusqu'à un certain point mettre en défaut les méthodes signalées pour reconnaître l'eau oxygénée, préparée dans les laboratoires, ou tout au moins, pour diminuer considérablement la limite de sensibilité de ces méthodes.

C'est ce scrupule qui m'a porté à rechercher s'il était possible de reconnaître, avec le même réactif, la même dose minimum d'eau oxygénée, suivant qu'elle était ajoutée à un même volume d'eau distillée ou d'eau de neige. Or, précisément, mes prévisions se sont trouvées réalisées.

La coloration bleue caractéristique apparaît directement avec le réactif iodo-amido-ferreux, quand à 40 centimètres cubes d'eau distillée on ajoute $0^{mg},225$ de peroxyde d'hydrogène, c'est-à-dire $\frac{1}{180000}$ de son poids. Le même réactif employé comparativement ne décèle au contraire l'eau oxygénée dans le même volume d'eau de neige, c'est-à-dire 40 centimètres cubes, que lorsqu'elle en a reçu une dose trois fois plus grande, soit $0^{mg},675$.

Il résulte de ces expériences qu'il y a bien dans l'eau de neige un principe qui masque ou qui détruit le peroxyde d'hydrogène, et qu'on ne rencontre pas, du moins au même degré, dans l'eau distillée. Par conséquent, les observations précédentes relatives à l'absence, sinon absolue, du moins relative, du peroxyde d'hydrogène dans l'eau de neige avaient besoin d'être reprises en se mettant en garde contre l'influence de ce principe.

Dans la supposition que ce principe pouvait être le nitrite

ou le carbonate d'ammoniaque, puisque les corps alcalins détruisent rapidement l'eau oxygénée, on rechercha encore le peroxyde d'hydrogène dans une autre eau de neige, en s'entourant d'autres précautions rendues nécessaires par la connaissance de ces nouveaux faits.

Neige tombée à Rouen le 3 décembre 1869, à 3 heures du soir recueillie de suite et mise à fondre le jour suivant à 8 heures du matin.

Activité chimique de l'air de Rouen, traduite par les papiers ozonométriques pendant les jours qui ont précédé la chute de cette neige :

	Papier ioduro-amidonné.	Papier de tournesol vineux mi-ioduré.
1er décembre.	teinte 13	coloration bleue.
2 »	teinte 11	pas de coloration.
3 »	teinte 1	pas de coloration.

Eau de neige employée : 500 centimètres cubes, concentrée à 18 centimètres cubes par la congélation partielle :

2 centimètres cubes essayés par l'acide chromique éthéré : aucune coloration;

2 centimètres cubes essayés au réactif ioduro-amido-ferreux : aucune coloration, même après une heure de contact.

Conclusion. — Absence *relative* [1] du peroxyde d'hydrogène.

Dans la supposition que le principe qui, dans l'eau de neige, diminue la sensibilité des réactifs employés pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, soit du nitrite ou du carbonate d'ammoniaque, on reprend avec les mêmes réactifs la recherche de l'eau oxygénée sur les 14 centimètres cubes restants, mais après les avoir *préalablement acidulés*

---

[1] On dit ici : absence *relative*, parce qu'on a vu que l'eau de neige renferme un principe qui masque, avec les réactifs employés, les caractères de l'eau oxygénée.

avec 3 milligrammes d'acide sulfurique, SO^3HO (réaction acide faible, mais nette).

2 centimètres cubes acidulés essayés par l'acide chromique éthéré : aucune coloration; donc absence d'eau oxygénée.

2 centimètres cubes acidulés essayés au réactif ioduro-amido-ferreux : pas de coloration immédiate, mais coloration violette, puis bleue, après quinze minutes de contact; d'où présence de l'eau oxygénée, ou de l'acide nitreux libre.

2 centimètres cubes acidulés essayés au réactif ioduro-amidonné seul, c'est-à-dire sans addition de sel ferreux : pas de coloration immédiate, mais *coloration violette, puis bleue*, après quinze minutes de contact; d'où absence [1] possible de l'eau oxygénée et présence probable de l'acide nitreux.

Ce troisième essai prouverait même l'absence certaine du peroxyde d'hydrogène et par suite la présence de l'acide nitreux, s'il avait été effectué avec de l'eau de neige neutre. La présence de l'acide sulfurique, si faible que soit sa proportion, suffit pour jeter un doute sur cette conclusion, puisqu'en présence des acides l'eau oxygénée bleuit le réactif ioduré-amidonné.

Il était donc nécessaire de compléter cet examen pour arriver sur ce point à un résultat certain, c'est-à-dire pour savoir si l'on avait affaire à du peroxyde d'hydrogène ou à un composé nitreux.

Dans ce but, on a soumis à l'ébullition pendant deux à trois minutes les 8 centimètres cubes restants d'eau de neige concentrée et acidulée, à l'effet d'éliminer entièrement le principe actif, s'il n'était pas du peroxyde d'hydrogène.

---

[1] Il ne faut pas oublier que, dans les dissolutions neutres, le réactif ioduro-amidonné employé seul ne bleuit pas par le peroxyde d'hydrogène, parce que ce dernier, dans les liqueurs étendues, est sans action sur l'iodure de potassium; la coloration bleue n'apparaît qu'après l'addition du sel ferreux. Il n'en est pas de même de l'acide nitreux, qui colore au contraire la dissolution ioduro-amidonnée, sans addition de sel ferreux.

Or cette connaissance devenait possible en s'appuyant sur une de nos anciennes observations ([1]), qui démontre que l'eau oxygénée, en dissolution très-étendue, lorsqu'elle est mise à bouillir, pendant quelques minutes, en présence d'un acide fixe, ne se volatilise pas ou que très-peu, tandis que, dans les mêmes conditions, l'acide nitreux se dégage entièrement.

On a donc soumis à l'ébullition pendant deux à trois minutes les 8 centimètres cubes restants d'eau de neige concentrée et acidulée, et, après refroidissement, voici les caractères qu'ils ont manifestés au contact des réactifs précédemment indiqués :

2 centimètres cubes acidulés et bouillis, essayés à froid avec l'acide chromique éthéré : aucune coloration.

2 centimètres cubes acidulés et bouillis, essayés à froid avec le réactif ioduro-amidonné et ferreux : aucune coloration, même après deux heures de contact ([2]).

2 centimètres cubes acidulés et bouillis, essayés à froid, avec réactif ioduro-amidonné *exempt de sel ferreux :* aucune coloration, même après deux heures de contact.

On le voit, la netteté des résultats ne peut laisser aucun

([1]) A. Houzeau, *Nouvelle méthode pour doser et rechercher de petites quantités d'eau oxygénée* (*Annales de Chimie et de Physique*).

([2]) Contre-épreuve.

Bien que le fait de la résistance, dans une certaine mesure, du peroxyde d'hydrogène très-dilué à l'action décomposante de la chaleur ait été parfaitement établi par nous, comme on vient de l'indiquer, nous avons cru encore utile d'en vérifier l'exactitude, à propos de ces expériences.

A 40 centimètres cubes d'eau acidulée avec 3 milligrammes d'acide sulfurique (SO^3HO), on ajoute 0^{mg},28 d'eau oxygénée.

2 centimètres cubes de cette dissolution oxygénée (contenant 0^{mg},014 HO^2) sont essayés au réactif ioduro-amidonné ferreux : coloration bleue après peu de temps de contact.

2 centimètres cubes de cette même dissolution oxygénée, sont mis à bouillir pendant deux minutes, puis essayés au même réactif après refroidissement : coloration bleue comme précédemment.

doute sur la conclusion : *Il n'y a pas d'eau oxygénée dans la neige tombée à Rouen, le 3 décembre 1869.*

Mêmes résultats négatifs pour la neige tombée à Rouen dans la nuit du 25 au 26 décembre 1869, les 13, 19 et 21 février 1870, ainsi que le 13 mars de la même année.

SUR LA SYNTHÈSE DE LA CONICINE ;

PAR M. HUGO SCHIFF [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Les expériences de l'auteur sur la synthèse de la conicine se rattachent à ses recherches sur l'action de l'ammoniaque sur les aldéhydes [2]. L'auteur a été conduit à admettre que la conicine, la quinoléine (et, selon toute apparence, la nicotine et la pipéridine) se rattachent aux oxyaldines qui résultent de la réaction dont il s'agit. En ce qui concerne la conicine, la formation de l'acide butyrique, dans l'oxydation de ce corps, présentait un point d'appui solide, et a suggéré à l'auteur l'idée d'essayer la synthèse de la conicine par l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde butyrique condensée. L'aldéhyde butyrique normale, préparée par la distillation d'un mélange de butyrate et de formiate de calcium, se convertit en produits condensés lorsqu'on la chauffe de 70 à 90 degrés, en vase clos, avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il en résulte un liquide épais, d'un brun verdâtre, à point d'ébullition variable et qui n'est pas volatil, tout entier, sans décomposition. Les parties de ce liquide qui ont passé audessous de 250 degrés ont été chauffées, dans des tubes scellés, avec une solution alcoolique d'ammoniaque, d'abord à 100 degrés, finalement de 140 à 150 degrés. Mais, dans cette opération, il se forme des produits d'une condensation plus avancée, qui perdent de l'eau et de l'ammoniaque lorsqu'on les distille. Les huiles

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 352 (nouvelle série, t. LXXXI); mars 1871.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 504

épaisses qui passent possèdent une odeur rappelant celle de la conicine, et ne sont solubles qu'en partie dans l'acide chlorhydrique. Ils donnent des chloroplatinates résineux, dont la composition ne répond pas au résultat désiré.

Dans une autre série d'expériences, on a laissé en contact l'aldéhyde butyrique avec de l'ammoniaque alcoolique, à une température moyenne d'environ 30 degrés, pendant les mois de juillet et d'août, et puis on a chauffé pendant une journée à 100 degrés. Le liquide jaune qui résulte de cette réaction renferme des bases oxygénées. Pour les retirer, on évapore au bain-marie dans l'ammoniaque et l'on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, de manière à former une solution neutre. On soumet cette solution à la précipitation fractionnée au moyen du chlorure platinique. Les premiers précipités sont d'un gris jaunâtre et renferment de 21,4 à 21,5 pour 100 de platine. Leur analyse a conduit à la formule

$$2(C^{16}H^{19}AzO)H^2PtCl^6.$$

La base contenue dans ce sel résulte d'une condensation de quatre molécules d'aldéhyde butyrique :

$$\underbrace{C^{16}H^{29}AzO}_{\text{Tétrabutyraldine.}} = 4C^4H^8O + AzH^3 - 3H^2O.$$

Dans les conditions de l'expérience, cette base forme le produit principal de l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde butyrique.

Ni la base, ni son chlorhydrate ne cristallisent. A une température élevée elle perd de l'eau et se convertit en produits basiques non azotés, qui n'ont pas été étudiés jusqu'ici.

L'eau mère de ce chloroplatinate ayant été concentrée au bain-marie avec du chlorure de platine, on a obtenu d'abord des chloroplatinates intermédiaires renfermant de 24,1 à 27 pour 100 de platine, et, finalement, d'autres chloroplatinates renfermant 27,9; 28,5; 28,6 et 29,5 pour 100 de platine. Ces derniers ayant été dissous dans l'alcool, il est resté du chloroplatinate d'ammonium, et l'eau a précipité de la solution des flocons jaunes cristallins. On les a purifiés en les dissolvant dans l'alcool, décomposant par l'hydrogène sulfuré, évaporant la solution alcoolique filtrée, et précipitant le chlorhydrate de nouveau par le

chlorure platinique. Le chloroplatinate ainsi obtenu s'est déposé de l'alcool en poudre cristalline. Il a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule

$$2(C^8H^{17}AzO), H^2PtCl^6.$$

La base qu'il renferme se forme par la condensation de deux molécules d'aldéhyde butyrique :

$$\underbrace{C^8H^{17}AzO}_{\text{Dibutyraldine.}} = 2C^4H^8O + AzH^3 - H^2O.$$

Dans les conditions où l'on s'est placé, la dibutyraldine ne forme que la plus petite partie du mélange des bases.

Son chloroplatinate ne s'altère pas à 100 degrés; mais lorsqu'on le chauffe lentement de 140 à 150 degrés, il brunit, perd de l'eau, fond et répand une odeur pénétrante de conicine en même temps que du platine est réduit. Lorsqu'on chauffe une petite quantité du chloroplatinate dans une petite cornue de verre au bain d'huile, on remarque la condensation de petites gouttes oléagineuses dans le col de la cornue. Mais la décomposition n'est que partielle. La majeure partie du chloroplatinate a été décomposée par l'hydrogène sulfuré, le chlorhydrate a été décomposé par la potasse, et la base libre ainsi séparée a été distillée au bain d'huile, après avoir été mélangée avec du sable. Il a passé de l'eau, de l'ammoniaque et des produits oléagineux possédant au plus haut degré l'odeur de la conicine. Le produit de la distillation a été chauffé doucement, dans le but de chasser l'ammoniaque autant que possible, puis traité par l'acide chlorhydrique, qui a laissé une substance goudronneuse. En filtrant la solution, on a pu remarquer que le filtre se colorait en violet, en se desséchant lentement à l'air. Le chlorhydrate ainsi obtenu a été converti en chloroplatinate, et celui-ci s'est déposé de l'alcool sous forme d'une poudre cristalline orangée. L'analyse de ce produit a conduit à la formule du chloroplatinate de conicine :

$$2(C^8H^{15}Az), H^2PtCl^6.$$

On a retiré la conicine des quelques grammes de chloroplati-

nate ainsi obtenus. En réunissant tout ce qui provenait de diverses opérations, l'auteur n'a pas obtenu au delà de 2 centimètres cubes de la base libre : encore ce produit renfermait-il de petites quantités d'eau, d'alcool et d'une matière résineuse. C'était un liquide jaune d'ambre, se colorant en brun à l'air, en s'épaississant. Il possédait au plus haut degré l'odeur de la conicine. Au contact d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, il répandait des fumées blanches. Il était peu soluble dans l'eau. La solution possédait une saveur âcre brûlante, peu amère. Elle se troublait par une douce chaleur et s'éclaircissait de nouveau par le refroidissement. Elle présentait une réaction alcaline.

Avec l'iodure de potassium ioduré, la base artificielle forme un précipité brun, s'agglutinant rapidement et insoluble dans un excès d'iodure de potassium. La solution chlorhydrique, renfermant un excès d'acide, se colore par évaporation en rouge pelure d'oignon, plus tard en violet, en présence de l'acide chlorhydrique concentré, en vert bleu. Lorsqu'on évapore cette solution sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré, ce dernier se colore en rouge foncé. La base précipite de l'hydrate de cuivre d'une solution de sulfate, de l'oxyde d'argent d'une solution de nitrate. Avec le sublimé, il se forme un précipité épais jaune qui s'agglutine en une masse épaisse. L'eau de chlore forme dans la solution aqueuse de la base un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique. Une très-petite quantité introduite dans une solution de chlorure d'or produit un précipité jaune poisseux qui se colore en violet au bout de quelques heures, en même temps que de l'or est réduit. Par toutes ces réactions, la base artificielle se confond avec la conicine naturelle. Mais à côté de ces caractères concordants, l'auteur relève quelques différences. La conicine naturelle donne une coloration bleu-indigo pur, lorsqu'on l'évapore avec de l'acide chlorhydrique concentré ; la base artificielle produit une coloration d'un vert-bleu. La précipitation de l'oxyde d'argent du nitrate a lieu plus facilement avec la base naturelle qu'avec la base artificielle. La coloration violette avec le chlorure d'or s'effectue plus rapidement avec la base naturelle qu'avec la base artificielle. Enfin, le chloroplatinate de conicine artificielle est moins soluble dans l'eau que l'autre.

En ce qui concerne l'action physiologique, les deux bases ne semblent montrer aucune différence. La conicine artificielle produit les mêmes symptômes d'empoisonnement que l'autre. Une petite goutte a tué un pinson au bout de cinq à six minutes. Les grenouilles sont empoisonnées de même, mais succombent plus lentement.

Les différences légères qui ont été constatées entre la conicine naturelle et l'artificielle sont-elles dues à quelque impureté dans cette dernière, ou bien à une isomérie fine entre les deux produits ? L'auteur se réserve de résoudre cette question plus tard, ainsi que celle de savoir si la dibutyraldine est identique ou isomérique avec la conhydrine de M. Wertheim.

Il fait remarquer, en terminant son Mémoire, que la théorie prévoit l'existence de conicines isomériques. D'abord, en ce qui concerne la butyraldine, on peut lui attribuer deux formules de constitution, suivant que l'on suppose que les deux résidus d'aldéhyde butyrique se soudent par l'azote ou par le carbone :

$$1.\quad \begin{array}{l} CH^3-CH^2-CH^2-CH\!\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown\end{array} \\ \;| \hspace{9em} \rangle Az \\ CH^3-CH^2-CH^2-CH\diagup\!\!\diagup \end{array}$$

Butyraldine (les deux groupes étant soudés par l'azote).

$$2.\quad \begin{array}{l} CH-CH^2-CH^2-CH^3 \\ \| \hspace{9em} \diagup OH \\ CH-CH^2-CH^2-CH \\ \hspace{10em} \diagdown AzH^2 \end{array}$$

Butyraldine (les deux groupes étant soudés par le carbone).

Ces deux butyraldines peuvent former, par déshydratation, trois conicines isomériques :

$$1.\quad \begin{array}{l} CH^3-CH^2-CH=CH\diagdown \\ \| \hspace{10em} Az \\ CH^3-CH^2-CH^2-CH\diagup\!\!\diagup \end{array}$$

$$2.\quad \begin{array}{l} CH-CH^2-CH^2-CH^3 \\ \| \\ CH-CH^2-CH=CH-AzH^2 \end{array}$$

$$3.\quad \begin{array}{l} CH-CH^2-CH^2-CH^3 \\ \| \\ CH-CH^2-CH^2-CH=AzH \end{array}$$

Il est probable que la formule 3 exprime la constitution de la conicine naturelle, qui ne renferme qu'un seul atome d'hydrogène

du type ammoniacal, encore remplaçable, M. Wertheim ayant démontré que le groupe C^8H^{14} fonctionne comme radical diatomique. Des expériences ultérieures devront établir si la conicine artificielle constitue un des isomères indiqués.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU THYMOL;

PAR M. A. CARSTANJEN [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

On sait qu'en oxydant le thymol, $C^{10}H^{14}O$, par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, M. Lallemand a obtenu des composés bien caractérisés et se rapprochant, par leurs propriétés, de la quinone et de l'hydroquinone. Toutefois les formules de ces composés n'offrent aucune relation simple avec celle du thymol. M. Lallemand a nommé ces corps *thymoïle* et *thymoïlol*, et leur a assigné les formules $C^{12}H^{16}O^2$ et $C^{12}H^{18}O^2$. En outre, il a décrit, sous le nom de *thyméide*, un composé intermédiaire, $C^{24}H^{34}O^4$, et un corps, $C^{12}H^{16}O^3$, qu'il nomme *oxythymoïle*, et qui dérive du thymoïle par l'action directe des rayons solaires.

Pour préparer le thymoïle, l'auteur emploie le procédé suivant.

On expose à une température de 50 à 60 degrés, en remuant continuellement, un mélange de 60 grammes de thymol pur et de 40 grammes d'acide sulfurique concentré. Le thymol fond d'abord et se colore légèrement en brun; après un court espace de temps, le tout se concrète en une masse de cristaux rougeâtres d'acide thymol-sulfurique. On dissout ce dernier dans 6 ou 8 fois son poids d'eau bouillante, on passe la solution à travers un filtre mouillé, qui retient des traces de thymol non altéré, et l'on distille le liquide clair avec 40 grammes d'acide sulfurique concentré et un excès de peroxyde de manganèse. Des gouttes d'un jaune pâle

[1] *Journal für prakt. Chem.*, 2e sér., t. III, p. 50.

passent avec la vapeur d'eau et se solidifient dans le récipient en une masse cristalline. On purifie ce corps en le faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool ou dans un mélange d'alcool et d'éther, ou, mieux encore, en le distillant : les premières portions passent sans décomposition. Le rendement ne dépasse pas 35 pour 100.

Le corps ainsi obtenu cristallise en tables prismatiques jaunes d'un éclat vitré. Il est doué d'une odeur pénétrante aromatique très-particulière. Il fond à 45°, 5 (M. Lallemand indique 48 degrés). A une température plus élevée, il émet des vapeurs jaunes. Il bout à 200 degrés sans décomposition. Il est peu soluble dans l'eau, mais se dissout aisément, même à froid, dans l'alcool et dans l'éther. Les acides sulfurique et nitrique concentrés le dissolvent à froid, sans altération, et l'eau le précipite de nouveau de ces solutions. En ce qui concerne l'action des alcalis et de l'ammoniaque, l'auteur confirme les indications de M. Lallemand.

Les analyses de ce corps conduisent à la formule $C^{10}H^{12}O^2$. Il est donc à l'hydrocarbure, $C^{10}H^{14}$, ce que la quinone, $C^6H^4O^2$, est à la benzine, C^6H^6, ce que l'anthraquinone, $C^{14}H^8O^2$, est à l'anthracène, $C^{14}H^{10}$, etc.

L'auteur le désigne donc sous le nom de *thymoquinone :*

$$\underbrace{C^{10}H^{12}\left\{\begin{array}{l}O\\ |\\ O\end{array}\right.}$$

Thymoquinone.

La thymoquinone, suspendue dans l'eau, étant traitée par un courant de gaz sulfureux jusqu'à saturation complète, le tout prend une teinte d'un noir luisant et se convertit, au bout de trois ou quatre jours, en une poudre cristalline d'un blanc sale, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le nouveau composé se dissout très-difficilement dans l'eau froide, assez facilement dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer en cristaux purs. L'eau chargée d'une petite quantité d'acide sulfureux l'abandonne en beaux cristaux transparents, vitreux, denses, combinaison d'un prisme à quatre pans avec deux pyramides. Ce corps est l'*hydrothymoquinone,* le thymoïlol de M. Lallemand. Il fond à 139°,5 (M. Lallemand avait indiqué 145 degrés) et se sublime, sans décompo-

sition, à une température plus élevée. Sa composition répond à la formule

$$C^{10}H^{14}O^2 = C^{10}H^{12} \begin{cases} OH \\ OH. \end{cases}$$

Les agents oxydants, tels que le chlorure ferrique, l'acide nitrique, etc., convertissent aisément l'hydrothymoquinone en thymoquinone. Ainsi qu'on l'a mentionné plus haut, le produit de la première action du gaz sulfureux sur la thymoquinone est un corps d'un noir luisant qui correspond à l'hydroquinone de la série benzique : c'est le thyméide de M. Lallemand. Pour obtenir ce corps qu'il nomme *thymoquinhydrone*, l'auteur mélange des solutions alcooliques de thymoquinone et d'hydrothymoquinone : par l'évaporation spontanée du liquide, il se dépose de belles aiguilles d'un noir éclatant.

Action du brome sur la thymoquinone. — Lorsqu'on chauffe la thymoquinone avec deux molécules de brome, sous l'eau, jusqu'à ce que l'odeur du brome ait disparu, il se forme une huile d'un rouge foncé, qui, après des lavages répétés à l'eau froide, se prend en une masse cristalline, dure, jaunâtre, mélange de thymoquinone monobromée et dibromée.

Dibromothymoquinone, $C^{10}H^{10}Br^2(O^2)''$. — La masse cristalline dont il s'agit se dissout assez facilement dans l'alcool bouillant, et la solution laisse déposer, par le refroidissement, d'abondants cristaux lamelleux, brillants, d'une jaune pâle. On les obtient parfaitement purs, en les lavant à l'alcool froid. A l'état sec, cette substance forme des lames brillantes, légères, d'un jaune pâle, semblables au chloranile. Elle fond à 73°,5. Exposée à la lumière, elle prend peu à peu une teinte rouge. Sous l'influence de l'hydrogène naissant dégagé par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle se convertit en hydrothymoquinone, le groupe $(O^2)''$ étant converti en $(OH)^2$ et le brome étant remplacé par l'hydrogène.

Monobromothymoquinone, $C^{10}H^{11}Br(O^2)''$. — Ce corps, beaucoup plus soluble que le précédent, se trouve dans l'eau mère d'où s'est déposée la dibromothymoquinone. Par l'évaporation spontanée de la solution, il cristallise en longues aiguilles jaunes. L'auteur n'a pas réussi à le débarrasser complétement du composé

dibromé. Mais son existence est mise hors de doute par l'action de la potasse. Le composé impur se dissout, en effet, à chaud, dans la potasse aqueuse, avec une couleur brun-rouge. Les acides étendus précipitent de la solution une poudre jaune floconneuse, qui, après dessiccation, se sublime en magnifiques cristaux écarlates : ce corps est l'oxythymoquinone.

Oxythymoquinone, $C^{10}H^{11}(OH)(O^2)''$. — L'auteur a obtenu ce corps par un procédé différent de celui qui vient d'être exposé. Il consiste à distiller le chlorhydrate de diamidothymoquinone, $C^{10}H^{11}(OH)(AzH^2)^2$, $2HCl$, avec du chlorure ferrique dans un courant de vapeur d'eau. Dans ce cas, la réaction est évidemment analogue à celle qui a été observée par MM. Graebe et Ludwig dans le cas du diamidonaphtol.

L'oxythymoquinone est très-soluble dans l'alcool chaud et s'en dépose en tables rhombiques, dont les angles se rapprochent de ceux du cube. L'éther le laisse déposer en cristaux irréguliers à faces courbes. Il fond à 187 degrés (non corrigé) dans un tube capillaire et se sublime sans décomposition en beaux cristaux écarlates.

Dans l'oxythymoquinone, l'hydrogène de l'hydroxyle ne peut pas être remplacé par l'acétyle, le chlorure d'acétyle étant sans action sur le corps en question. Mais cet hydrogène peut être remplacé facilement par l'éthyle. Lorsqu'on fait réagir l'iodure d'éthyle à 100 degrés sur l'oxythymoquinone, il se forme de l'*éthoxythymoquinone*, $C^{10}H^{11}(C^2H^5.O)(O^2)''$, substance bien caractérisée, qui se sublime en lames d'un jaune d'or. L'aniline, en solution alcoolique, agit immédiatement sur une solution d'oxythymoquinone : le liquide prend une couleur d'un brun-pourpre foncé. Après l'évaporation, le résidu donne, par sublimation, de magnifiques aiguilles violettes à reflets métalliques. Ces cristaux fondent au-dessus de 200 degrés en un liquide; ils sont très-solubles dans l'alcool.

L'oxythymoquinone est attaquée difficilement par les agents de réduction. Lorsqu'on la chauffe avec l'étain ou l'acide chlorhydrique, le groupe $(O^2)''$ paraît être réduit en $(OH)^2$, et il se forme de l'*oxythymohydroquinone*, $C^{10}H^{11}(OH)^3$. Ce corps se présente sous forme d'une masse cristalline jaune, très-soluble dans l'eau,

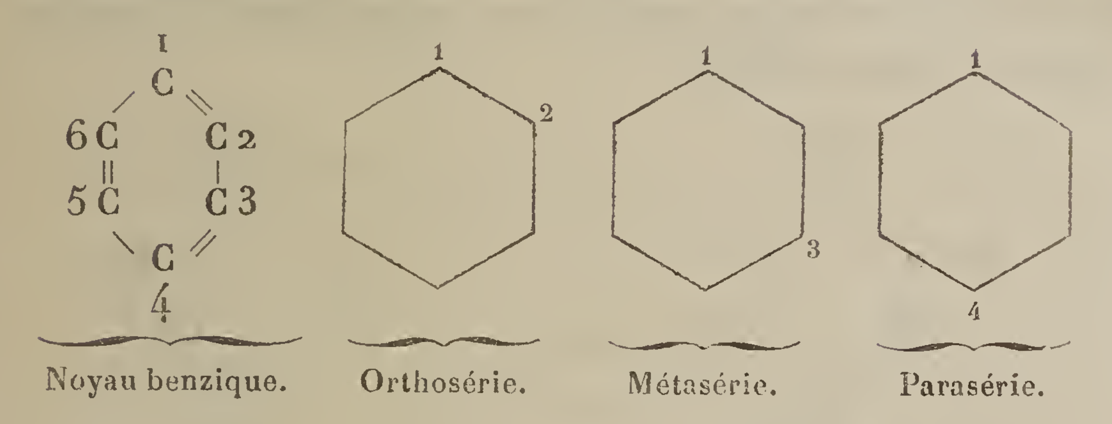
en formant une solution qui jaunit instantanément à l'air, et dépose de l'oxythymoquinone.

Dioxythymoquinone, $C^{10}H^{11}(OH)^2(O^2)''$. — On obtient ce corps en dissolvant dans une lessive chaude de potasse la dibromothymoquinone, humectée d'alcool, et en décomposant par les acides étendus la solution brun-foncé. Les flocons bruns-jaunâtres, qui se déposent, étant lavés à l'eau chaude, se dissolvent dans l'alcool chaud, qui laisse déposer par l'évaporation des cristaux, qui sont toujours souillés d'une matière résineuse, difficile à séparer.

Constitution du thymol et de ses dérivés. — La constitution du thymol a été éclaircie récemment par une observation intéressante de MM. Engelhardt et Latschinoff, concernant l'action de l'anhydride phosphorique sur ce corps, qui se dédouble dans ces conditions en γ-crésol et en propylène. On est en droit d'envisager le thymol comme un propylméthylphénol. Mais, d'un autre côté, ni M. Pott ni M. Müller n'ont réussi à obtenir le thymol à l'aide des méthylpropylbenzines connues, et la question de la position relative des radicaux alcooliques dans le thymol est demeurée indécise. La facilité avec laquelle la position de ces chaînes latérales peut être déterminée dans les carbures d'hydrogène dérivés de la benzine a engagé les auteurs à tenter la préparation de l'hydrocarbure dont le thymol est le dérivé hydroxylé. Pour cela, ils ont chauffé le thymol avec un mélange d'oxychlorure et de pentachlorure de phosphore. Ils ont obtenu ainsi une huile jaune, qui a été traitée par l'amalgame de sodium, dans une solution légèrement acide, et qui a donné ainsi, avec difficulté, une petite quantité d'un hydrocarbure limpide; ce dernier a été purifié par distillation sur du sodium.

Cet hydrogène carboné, le *thymocymène*, possède une odeur agréable de thym. Il ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant et bout à 173 degrés. Sa composition répond à la formule $C^{10}H^{14}$. Soumis à l'ébullition avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, il est oxydé et se transforme en une poudre blanche, amorphe en apparence, et qui, après dissolution dans l'ammoniaque et précipitation par l'acide chlorhydrique, présente la composition et les propriétés de l'acide téréphtalique.

Or l'acide téréphtalique, $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right.$, appartient à la para-série; les deux groupes CO^2H occupent les positions 1, 4 dans le noyau benzique.



Noyau benzique. Orthosérie. Métasérie. Parasérie.

On sait que dans l'acide phtalique, qui appartient à l'orthosérie, ils occupent les positions 1, 2, et, dans l'acide isophtalique, qui appartient à la métasérie, les positions 1, 3. Mais dans le cas présent ces groupes, CO^2H, résultent de l'oxydation des radicaux alcooliques dans l'hydrocarbure dérivé du thymol. Le thymocymène et le thymol présentent donc la constitution suivante :

```
          CH³                          CH³
          |                            |
          C                            C
       /     \\                     /     \\
     HC       CH                 HC       C-OH
     ||       |                  ||       |
     HC       CH                 HC       CH
       \     //                    \     //
          C                            C
          |                            |
         C³H⁷                         C³H⁷
```

Thymocymène. Thymol.

Dans la thymoquinone, les deux atomes d'oxygène quinonique, $(O^2)''$, occupent sans doute les positions 2, 3, car il est évident que l'atome d'oxygène de l'hydroxyle (du thymol) prend part à la formation de la quinone. Dans la monobromothymoquinone, le brome remplace l'atome d'hydrogène occupant la position 6, c'est-à-dire l'atome opposé à celui de l'hydroxyle dans le thymol. Dans le dinitrothymol et dans le diamidothymol qui en dérive, les radicaux azotés occupent les positions 5 et 6, les

propriétés de ces corps laissant supposer que ces radicaux sont directement rivés à deux atomes de carbone contigus. Il est à remarquer, en outre, que l'oxythymoquinone dérivée par oxydation du diamidothymol est identique avec l'oxythymoquinone dérivée de la monobrothymoquinone, identité dont les formules suivantes rendent compte :

```
          CH                          CH³
          |                           |
          C                           C
        /   \\                      /   \\
    HO-C     C-O                 O-C     C-OH
       ||    |  |                |  ||   |
      HC     C-O                 O-C     CH
        \   //                      \   //
          C                           C
          |                           |
         C³H⁷                        C³H⁷
```

Oxythymoquinone provenant de la monobromothyquinone.

Oxythymoquinone provenant du diamidothymol.

RECHERCHES SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES, LES DENSITÉS ET LES DILATATIONS DE QUELQUES DISSOLUTIONS;

Par M. C. MARIGNAC.

Extrait des *Archives des sciences de la Bibliothèque universelle*, novembre et décembre 1870.

PREMIÈRE PARTIE.

CHALEURS SPÉCIFIQUES.

En exposant dans un précédent Mémoire ([1]) quelques recherches préliminaires sur le rôle de l'eau dans les doubles décompositions salines, et sur l'influence qu'elle exerce sur les effets thermiques qui les accompagnent, j'ai signalé quelques faits assez singuliers, mais que je ne pouvais encore considérer comme certains, puisque je n'avais pas tenu compte, dans mes calculs, des chaleurs spécifiques des dissolutions employées.

Dans l'intention de reprendre plus tard l'examen de ces faits par des méthodes plus rigoureuses, j'ai entrepris une série de recherches sur les chaleurs spécifiques des dissolutions. J'ignorais alors que M. Thomsen s'était livré depuis longtemps à un travail du même genre, qu'il était près de terminer. Ce savant vient d'annoncer la publication prochaine des résultats de ses observations, dont il a déjà donné un résumé sommaire ([2]).

Bien que cette publication rende à peu près inutile la continuation de mon travail, et que je fusse bien loin encore de lui avoir donné une extension comparable à celle

([1]) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XXXVI, p. 319.

([2]) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, 1870, p. 716, et *Archives*, t. XXXIX, p. 153.

des recherches exécutées par M. Thomsen, je veux exposer les résultats auxquels j'étais déjà parvenu. Plusieurs des composés dont je me suis occupé ont été également l'objet des expériences de ce savant, et, vu la difficulté de ces déterminations, il ne sera pas sans intérêt de comparer les résultats obtenus par des méthodes très-différentes, et qui, si j'en juge par ceux qu'il a déjà publiés, montreront un accord très-satisfaisant. J'ai aussi examiné quelques dissolutions sur lesquelles, peut-être, son attention ne s'est pas portée, et qui me conduiront à ajouter quelques observations générales à celles que ce savant a déjà présentées.

La méthode que j'ai suivie pour la détermination des chaleurs spécifiques des dissolutions aqueuses est l'une des plus simples et des plus connues. Elle consiste à mesurer l'élévation de température produite dans un poids déterminé du liquide par l'introduction d'un corps chaud.

Deux objections ont été faites contre l'exactitude de ce procédé.

La première repose sur la difficulté de connaître exactement la température du corps plongé dans le liquide, ou plutôt — car je montrerai plus loin qu'en opérant comme je l'ai fait cette connaissance exacte a peu d'importance — d'être parfaitement sûr qu'il possède toujours la même température.

Pour écarter cette difficulté, j'emploie, comme source de chaleur, un thermomètre à mercure à grand réservoir. Comme il importe que la transmission de la chaleur se fasse le plus rapidement possible, j'ai fait construire des thermomètres dont le réservoir est formé d'un tube de 9 millimètres de diamètre intérieur, et de 50 centimètres de longueur environ, contourné en forme d'hélice, de manière à pouvoir être entièrement plongé et agité dans un vase cylindrique contenant 150 à 250 centimètres cubes de liquide. La valeur en eau, de ces thermomètres, a varié de 15 à 21 grammes. La transmission de la chaleur était assez ra-

pide pour que le maximum fût atteint en trente secondes. La tige de ces thermomètres était graduée en divisions d'environ 1 millimètre de longueur, d'égale capacité, et correspondant à peu près à $\frac{1}{10}$ de degré.

Avant l'expérience, on chauffe ce thermomètre dans une étuve, à quelques degrés au-dessus de la température déterminée à laquelle il doit être plongé dans le liquide. On le retire et on le rapproche graduellement du vase où il doit être plongé, et l'immersion s'opère à l'instant où le mercure atteint le trait fixé. Je ne crois pas que l'erreur que l'on peut commettre en opérant ainsi atteigne un quart de division, c'est-à-dire $\frac{1}{40}$ de degré. Comme le thermomètre était plongé à une température d'environ 40 degrés supérieure à celle du liquide dont on mesurait l'échauffement, on voit que l'erreur que l'on peut admettre de ce chef ne doit pas dépasser $\frac{1}{1600}$.

La seconde objection, la plus grave, consiste dans l'inexactitude de tous les systèmes proposés pour corriger les erreurs produites par le rayonnement du vase servant de calorimètre. Mais il y a un moyen très-simple de rendre toute correction inutile. Au lieu de comparer, comme on l'a fait généralement, les variations de température produites par une même source de chaleur dans des poids arbitraires d'eau et du liquide dont on veut mesurer la chaleur spécifique, il suffit de renverser le problème et de déterminer les poids relatifs d'eau et de ce liquide qui éprouvent la même variation de température par l'addition de la même quantité de chaleur. De cette manière, et surtout si les expériences sont faites immédiatement l'une après l'autre, dans les mêmes conditions atmosphériques, l'influence de toutes les causes extérieures agit exactement de la même manière et n'entraine par conséquent aucune perturbation.

On conçoit d'ailleurs qu'il ne s'agit pas ici de réaliser cette identité d'une manière absolue. Pourvu que, dans les deux expériences que l'on compare, les températures ob-

servées ne diffèrent que de quelques centièmes de degré, ce qu'il est très-facile de réaliser à la suite d'une seule expérience préalable, on peut se passer de toute correction.

La variation de température, produite dans le liquide par l'immersion et l'agitation du thermomètre calorifère, était mesurée par un thermomètre très-sensible dont les divisions correspondaient à $\frac{1}{50}$ de degré, et dont la lecture se faisait au moyen d'une lunette horizontale.

Les dissolutions salines étaient renfermées dans un vase cylindrique en laiton argenté, dont la valeur en eau avait été déterminée par des expériences antérieures et trouvée de 13 grammes, y compris le thermomètre. Du reste, une erreur, même notable, sur cette valeur n'en entraînerait qu'une à peine sensible dans le résultat des expériences, puisqu'elle affecterait également les chaleurs spécifiques de l'eau et de la dissolution qu'on lui compare.

Pour les liquides fortement acides, j'ai employé un vase en verre très-léger, dont la valeur en eau était de $14^{gr},9$.

Pour éviter, autant que possible, des influences extérieures, accidentelles et variables, ces vases étaient suspendus par leur rebord supérieur évasé, au moyen d'une feuille de fer-blanc percée d'un trou circulaire, au milieu d'un grand cylindre de même métal, entouré lui-même d'eau à la température ambiante.

Pour que les expériences soient parfaitement comparables, il faut attendre, pour les commencer, que la température du liquide dans le calorimètre soit tout à fait stationnaire sous l'influence du rayonnement extérieur et de l'évaporation superficielle. Cette condition rend un peu longue la première expérience d'une journée, mais il est facile ensuite, en suivant la marche d'un thermomètre extérieur, de porter immédiatement le liquide à une température telle, qu'elle ne variera pas sensiblement pendant un temps bien supérieur à la durée d'une détermination.

En commençant ce travail, j'avais pensé qu'il me suffirait

de déterminer, par une série d'essais faits sur l'eau, une relation empirique exprimant, pour chaque différence entre la température du thermomètre calorifère et celle du bain, le rapport des quantités de chaleur cédées par le premier, et gagnées par le second. Mais j'ai dû y renoncer et comparer directement les expériences faites sur chaque dissolution, à des expériences semblables faites immédiatement avant et après sur l'eau.

J'ai remarqué en effet que, tandis que toutes les déterminations faites dans une même journée, ou quelquefois dans deux jours consécutifs où les circonstances atmosphériques n'ont pas changé, présentent en général un très-grand accord; il n'est plus tout à fait aussi satisfaisant quand on compare des expériences faites à des époques un peu différentes, lors même qu'on se retrouve dans les mêmes conditions de température. Cela peut tenir soit à des influences atmosphériques autres que la température, par exemple à l'état hygrométrique de l'air, soit à ce que, à des époques un peu éloignées, on ne conserve plus la même uniformité dans les mouvements pour plonger le calorifère dans le bain et pour l'agiter.

Chaque expérience pouvant se faire assez rapidement, la détermination de la chaleur spécifique de chaque dissolution a toujours été répétée au moins cinq à six fois et résulte de la comparaison des résultats avec ceux d'autant d'essais semblables exécutés sur l'eau, et alternant avec ces expériences.

En réalité, cette condition ne rend ces déterminations plus laborieuses qu'en apparence. En effet, si l'on voulait comparer les expériences faites sur une dissolution à celles qu'on aurait faites sur l'eau aux mêmes températures, à plusieurs jours de distance, on serait forcé de comparer à peu près journellement le thermomètre du calorimètre et le thermomètre calorifère à un thermomètre étalon. Or, cette comparaison, pour atteindre le degré de précision néces-

saire, est au moins aussi longue que les expériences relatives à la détermination des chaleurs spécifiques.

Enfin, je dois remarquer que ce mode d'opérer a non-seulement l'avantage de rendre toute correction inutile, et d'écarter les erreurs qui pourraient résulter d'un déplacement du zéro dans les thermomètres employés, mais encore celui de rendre insensibles celles qui pourraient avoir pour cause une imperfection dans la graduation des thermomètres, imperfection qu'il est impossible d'éviter complétement, lorsqu'il s'agit d'expériences pour lesquelles une erreur d'un centième de degré influe d'une manière très-sensible sur les résultats. En effet, dans les expériences comparatives faites sur l'eau et sur un autre liquide, si l'échauffement est le même dans les deux cas, et si les températures initiales et finales sont les mêmes de part et d'autre, à quelques centièmes près, la détermination n'est affectée par les erreurs de graduation du thermomètre que dans la mesure excessivement faible où ces erreurs de graduation peuvent porter sur une portion de l'échelle thermométrique de quelques centièmes de degré.

La publication annoncée comme prochaine du Mémoire de M. Thomsen, sur le même sujet, diminuant beaucoup l'importance de mes propres recherches, je ne me propose pas de donner en détail les chiffres de toutes mes expériences, et je me bornerai à en indiquer les résultats moyens.

Mais je veux cependant, pour que l'on puisse bien juger de la marche suivie et de l'accord que présentent les diverses observations, exposer en détail les expériences relatives à deux séries de déterminations. Je prends, comme exemples, celles qui se rapportent à la chaleur spécifique des dissolutions d'acide chlorhydrique renfermant, pour une molécule d'acide ($HCl = 36,5$), 50 et 100 molécules d'eau (900 et 1800).

L'étude de ces deux dissolutions ayant eu lieu dans deux

jours consécutifs, offrant des conditions atmosphériques absolument semblables, j'ai réuni, en une seule série, toutes les expériences faites sur l'eau.

Le calorimètre employé était le vase de verre équivalant à $14^{gr},9$ d'eau. La quantité d'eau employée a été de 170 grammes pour chaque expérience. Le thermomètre calorifère était plongé à une température $T = 65°,10$. Je désigne par t et t' la température initiale et la température finale du calorimètre, et par r le rapport $\frac{T - t'}{t' - t}$.

Eau, 170 grammes.

t	t'	$t' - t$	$T - t'$	r
19,78	23,26	3,48	41,84	12,023
19,86	23,35	3,49	41,75	11,963
20,06	23,53	3,47	41,57	11,980
20,12	23,57	3,45	41,53	12,037
19,80	23,28	3,48	41,82	12,017
19,69	23,18	3,49	41,92	12,011
20,04	23,505	3,465	41,595	12,004
19,91	23,385	3,475	41,715	12,004

La moyenne de toutes ces expériences est $r = 12,005$. Le calorimètre et l'eau qu'il contient, équivalant à 183 grammes d'eau, on en déduit $15^{gr},402$ pour la valeur du thermomètre calorifère.

$HCl + 50 Aq$, 182 grammes.

t	t'	$t' - t$	$T - t'$	r
19,92	23,40	3,48	41,70	11,983
20,01	23,49	3,48	41,61	11,957
20,10	23,57	3,37	41,53	11,968
20,08	23,54	3,46	41,56	12,011
19,92	23,39	3,47	41,71	12,020
19,92	23,38	3,46	41,72	12,057
		Moyenne..........		12,000

On aura donc pour la chaleur spécifique de cette dissolution :

$$C = \frac{15,402 \times 12,00 - 14,9}{182} = 0,9336.$$

HCl + 100 Aq, 176 grammes.

t	t'	$t' - t$	$T - t'$	r
19,81	23,19	3,48	41,81	12,014
19,73	23,22	3,49	41,88	12,000
19,92	23,40	3,48	41,70	11,983
19,98	23,45	3,47	41,65	12,003
20,02	23,495	3,475	41,605	11,973
			Moyenne......	11,995

$$C = \frac{15,402 \times 11,995 - 14,9}{176} = 0,9650.$$

Je ne pense pas que l'erreur de ces déterminations puisse dépasser 0,002, en y comprenant celle qui peut dépendre de la préparation même des dissolutions, à laquelle j'ai donné le plus grand soin.

Après avoir indiqué les raisons qui me font considérer comme très-exacte, en même temps que très-simple, la méthode que j'ai employée, je dois en signaler cependant un grave inconvénient, que je ne crois pas insurmontable, mais que je n'ai pas encore réussi à écarter, et qui m'a arrêté depuis quelque temps dans l'application de ce procédé.

La construction des thermomètres à réservoir en forme d'hélice très-resserrée présente de grandes difficultés, et l'habile constructeur qui me les a fournis paraît avoir été forcé, pour cela, de prendre des tubes d'un verre un peu épais. Il résulte de cette épaisseur, et de la torsion qu'ils ont subie, qu'ils sont extrêmement fragiles pour les variations brusques de température qu'ils sont appelés à subir dans l'immersion subite, bien que ces variations n'aient

jamais dépassé 45 degrés. Aucun de ces appareils n'a pu résister à une bien longue série d'expériences. Mais je crois que l'on parviendrait à en faire d'un verre plus mince, qui pourraient supporter ces brusques transitions.

Ayant désiré déterminer les chaleurs spécifiques de quelques dissolutions dans le sulfure de carbone, j'ai dû renoncer à la méthode précédente, qui ne peut convenir pour un liquide aussi volatil. J'ai opéré, dans ce cas, de la manière suivante.

La dissolution est renfermée dans un ballon de verre de 40 centimètres cubes de capacité. Un thermomètre très-sensible en indique la température. Le col de ce ballon est assez étroit pour être presque rempli par la tige du thermomètre; un tube mince de caoutchouc, serré entre deux, le ferme exactement.

Après avoir chauffé le liquide à une température un peu supérieure à celle à laquelle doit commencer l'expérience, on le laisse refroidir en l'agitant continuellement, et, au moment où le thermomètre marque le degré fixé, on le plonge dans le calorimètre disposé comme dans les expériences précédentes, et renfermant 140 à 150 grammes d'eau. Un second thermomètre fait connaître la température initiale de celle-ci, qui doit être tout à fait stationnaire sous l'influence des causes extérieures, et l'élévation qu'elle subit par la communication de la chaleur transmise par la dissolution chaude. On a soin, d'ailleurs, d'agiter continuellement le ballon dans le calorimètre jusqu'à ce que le maximum soit atteint.

D'ailleurs, toute correction est évitée, comme précédemment, par la comparaison avec d'autres expériences, réalisant les mêmes conditions, faites avec un liquide dont la chaleur spécifique est connue.

Il est impossible d'obtenir, par ce procédé, des résultats aussi exacts que ceux que donne la méthode précédente, à cause de la plus grande durée de l'expérience. En effet, le

maximum, au lieu d'être atteint en trente secondes, ne s'établit qu'au bout de trois à quatre minutes, en sorte que la plus légère différence dans l'action des causes extérieures ou dans l'agitation du ballon peut exercer une influence sensible sur le résultat. Cependant, on obtient encore des résultats très-concordants lorsque la température extérieure demeure à peu près constante, pourvu que l'on s'assure avec le plus grand soin que la température du calorimètre demeure pendant plus de cinq minutes absolument invariable.

En raison de la faible chaleur spécifique du sulfure de carbone, j'aurais été forcé, si j'avais voulu me servir de l'eau pour les expériences de comparaison, de n'en mettre dans le ballon qu'une dizaine de grammes, ce qui n'eût pas suffi pour baigner complétement le thermomètre intérieur. Il eût été à craindre que, dans ces conditions, les expériences fussent peu comparables. J'ai donc préféré prendre, pour terme de comparaison le sulfure de carbone lui-même, liquide dont la chaleur spécifique est bien connue.

M. Regnault a déterminé cette chaleur avec beaucoup de soin, et a donné la formule suivante pour calculer la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer ce liquide de zéro à t^o :

$$Q = 0,2352314.t + 0,0000814313\,1.t^2.$$

On calcule au moyen de cette formule que la chaleur spécifique moyenne entre 17 et 44 degrés, limites de mes expériences, est de 0,2374. Les expériences de M. Hirn [1] indiquent un résultat un peu plus élevé, car il trouve 0,23878 pour la chaleur spécifique à 30 degrés. J'ai adopté le nombre moyen 0,238.

Avant que de commencer les déterminations relatives à ces dissolutions, j'ai procédé à un grand nombre d'expériences préliminaires sur l'eau pour bien connaître les

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 84.

conditions qu'il fallait remplir pour les rendre comparables.

J'ai constaté que, tant que la quantité d'eau contenue dans le ballon reste la même, on peut faire varier sa température au moment de l'immersion, même dans des limites très-étendues, sans qu'il en résulte un changement sensible dans la valeur du rapport $r = \frac{T - t'}{t' - t}$, en sorte que toutes les expériences faites dans ces conditions conduisent au même chiffre pour la valeur en eau du ballon et du thermomètre qu'il contient.

Mais si l'on change le poids de l'eau contenue dans le ballon, on trouve un nombre différent pour exprimer cette même valeur, en sorte que cette nouvelle série d'expériences n'est plus comparable à la première.

On peut bien se rendre compte de ces résultats si l'on remarque qu'il y a deux causes principales de perte de chaleur, le rayonnement extérieur du calorimètre et le fait qu'au moment où il indique le maximum le liquide du ballon possède encore une température supérieure à celle qu'on lui attribue dans le calcul en le supposant ramené à la température du calorimètre.

Or, la durée des expériences demeure la même quelle que soit l'élévation de température obtenue, le maximum s'établissant vers la fin d'autant plus vite que l'excès de température étant plus grand détermine un plus fort rayonnement. Il en résulte que la première cause de perte est à peu près proportionnelle à l'élévation de température obtenue, en sorte que le rapport des variations de température du ballon et du calorimètre en est réduit toujours dans la même proportion; il demeure donc constant pour toutes les expériences d'une même série.

Quant à la chaleur perdue par la seconde cause, elle est à la fois proportionnelle à l'excès de la température intérieure sur la température extérieure, lequel doit être lui-

même proportionnel à l'élévation de la température du calorimètre, et encore au poids de l'eau contenue dans le ballon.

Il résulte de là qu'on ne peut comparer entre elles que les expériences dans lesquelles le liquide contenu dans le ballon représente la même valeur en eau, mais qu'il n'est pas nécessaire de s'astreindre à ce que la température initiale soit toujours la même.

En conséquence, j'ai réuni en une seule série toutes les expériences faites à diverses reprises sur le sulfure de carbone pur pour en déduire la valeur du ballon et du thermomètre, en ayant soin seulement d'employer toujours à peu près le même poids de ce liquide (environ 43 grammes), et de prendre ensuite des poids des diverses dissolutions équivalents à cette quantité par leur chaleur spécifique.

Je vais maintenant exposer les résultats de mes observations, en commençant par les dissolutions aqueuses.

J'ai adopté pour les formules des corps composés les notations atomiques, l'hydrogène étant pris pour unité. Elles sont donc identiques avec celles de M. Thomsen.

Les résultats obtenus pour chaque substance sont présentés sous forme de tableaux dans lesquels je désigne par :

n le nombre de molécules d'eau pour une molécule de la substance dissoute;
c la chaleur spécifique de la dissolution pour l'unité de poids;
p le poids moléculaire de la dissolution;
$C = pc$ la chaleur moléculaire, tant celle qu'a donnée l'expérience que celle qui résulte d'une formule empirique indiquée plus loin pour chaque cas.

Une dernière colonne donne la valeur de $C - 18n$, c'est-à-dire la différence entre la chaleur moléculaire de la dissolution et celle de l'eau seule contenue dans celle-ci. J'ai employé dans le calcul de ces différences les valeurs de C calculées par la formule d'interpolation, afin que la loi de

progression de ces différences ne fût pas masquée par l'incertitude des valeurs de C données par l'expérience pour des dissolutions très-étendues.

Bien que je donne dans ces tableaux les valeurs de la chaleur spécifique c avec quatre décimales pour représenter fidèlement la moyenne de mes expériences, je reconnais qu'on peut très-bien supprimer la quatrième. Je crois que la troisième doit être exacte à une ou deux unités près.

Acide sulfurique.

L'acide employé dans mes expériences avait été purifié par distillation et amené exactement à l'état de monohydrate par des congélations répétées jusqu'à ce qu'il ne présentât plus aucun indice de fusion à la température de 10 degrés.

Pour l'acide monohydraté et pour les mélanges de cet acide avec 5, 10, 15 et 25 équivalents d'eau, j'ai dû employer un vase en verre au lieu du vase métallique qui a servi aux autres expériences. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

$$H^2O,SO^3 + n\,Aq\ (^1).$$

			C		
n	c^1	p	observé.	calculé.	$C - 18n$
0	0,3315	98	32,5	»	»
5	0,5764	188	108,4	108,4	+18,4
10	0,7212	278	200,5	200,5	20,5
15	0,7919	368	291,4	290,2	20,2
25	0,8537	548	468	468	18
50	0,9155	998	914	914	14
100	0,9545	1898	1812	1812	12
200	0,9747	3698	3604	3610	10
400	0,9878	7298	7209	7209	9

La formule empirique qui permet de représenter ces ré-

(1) Ces valeurs sont relatives à une température de 16 à 20 degrés.

sultats et de calculer les chaleurs spécifiques pour toute autre dissolution est

$$C = 18n + 8,58 + \frac{334,8}{n} - \frac{2882}{n^2} + \frac{7262}{n^3}.$$

Mais on doit bien remarquer qu'elle donnerait des résultats tout à fait inexacts pour des dissolutions renfermant moins de 5 molécules d'eau.

L'acide sulfurique est un des corps dont M. Thomsen a déjà fait connaître la chaleur spécifique ([1]). Ses expériences ne sont pas directement comparables aux miennes, parce qu'il rapporte ses dissolutions à l'acide sulfurique anhydre, auquel il suppose ajoutés 5, 10, 20, ... équivalents d'eau. Mais il est facile de comparer les résultats de ses observations à ceux que l'on déduit de la formule précédente pour les chaleurs moléculaires. On trouve ainsi, en conservant à n la même signification que dans le tableau précédent :

n	C calculé.	Thomsen.
4	»	92,7
9	182,2	182,0
19	361,2	360,8
49	896,2	899,6
99	1794	1795
199	3592	3591

L'accord est aussi satisfaisant qu'on peut l'espérer.

J'ai craint que la méthode employée dans ces déterminations, très-convenable pour les dissolutions salines, ou pour des mélanges d'acide et d'eau en excès, ne comportât une grande incertitude pour l'acide sulfurique monohydraté ou mélangé avec une très-faible proportion d'eau.

En effet, un pareil liquide tendant, au lieu de s'évaporer au contact de l'air, à en absorber l'humidité et à s'échauf-

---

([1]) *Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XXXIX, p. 153.

fer, les expériences ne se font plus dans des conditions identiques avec celles de comparaison sur l'eau. Ainsi pour obtenir une température stationnaire au commencement de l'expérience, il faut que la température du bain d'acide soit d'environ 4 degrés supérieure à celle de l'atmosphère. De plus, la grande différence de chaleur spécifique des liquides force d'en employer des volumes très-différents.

Cette crainte m'a engagé à répéter ces déterminations, pour l'acide monohydraté seul ou mélangé de 1 à 5 équivalents d'eau, en employant la seconde méthode, c'est-à-dire en opérant dans un ballon fermé, comme je l'ai indiqué au commencement de ce Mémoire pour les dissolutions dans le sulfure de carbone.

On rencontre seulement alors une autre difficulté. Soit en raison de la viscosité de l'acide concentré, soit parce que le plus grand volume qu'on est forcé d'en mettre dans le ballon, pour avoir une masse calorifique égale à celle de l'eau, empêche que l'agitation n'en mélange aussi bien les diverses parties, la transmission de la chaleur à l'eau du calorimètre a lieu plus lentement. Or, si l'expérence dure plus longtemps, les pertes par rayonnement ne sont plus identiques. On peut remédier à cet inconvénient, après quelques essais, en réglant la vitesse d'agitation du ballon dans le calorimètre de manière à obtenir dans toutes les expériences une même durée.

Cette seconde série d'expériences m'a donné les résultats suivants, exprimant la chaleur spécifique entre 20 et 56 degrés :

n	c	p	C	$C - 18n$
0	0,3363	98	33	»
1	0,4411	116	51,2	33,2
3	0,5056	152	76,8	22,8
5	0,5833	188	109,7	19,7

Comparons maintenant ces résultats à ceux des expé-

riences précédentes, ou obtenus par d'autres observateurs.

H^2O,SO^3. J'ai trouvé : $c = 0,3315$ entre 17 et 22°,
$c = 0,3363$ entre 20 et 56°.

Ces nombres se confirment réciproquement, leur différence étant bien de l'ordre de celle qui doit résulter de la différence des températures pour lesquelles ces chaleurs ont été déterminées.

Les déterminations antérieures avaient donné :

0,3095 : Person [1];
0,343 entre 21 et 46 degrés : H. Kopp [2];
0,3413 entre 13 et 77 degrés : Pfaundler [3], anciennes déterminations;
0,355 entre 22 et 80 degrés : Pfaundler [4], nouvelles expériences.

On peut conclure d'ailleurs de l'ensemble des observations de ce savant pour des températures plus élevées, et, par analogie, que le résultat eût été environ 0,352 entre 22 et 60 degrés.

On voit que j'ai obtenu des résultats un peu moins élevés que MM. H. Kopp et Pfaundler. S'il était permis de supposer que ces savants eussent employé dans leurs expériences un acide sulfurique simplement concentré par une ébullition prolongée, ces différences seraient en grande partie expliquées par ce fait seul.

En effet, un tel acide renferme à peu près $\frac{1}{12}$ d'équivalent d'eau de trop. On aurait donc, en partant du résultat que j'ai obtenu pour l'acide monohydraté, savoir :

$$c = 0,3363 \quad \text{et} \quad C = 33 :$$

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 437.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXV, p. 98.
(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 507.
(4) *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, 1870, p. 798.

99,5 pour le poids moléculaire de l'acide concentré par ébullition,
34,5 pour sa chaleur moléculaire,
0,3467 pour sa chaleur spécifique.

$H^2O,SO^3 + Aq$. Je trouve $c = 0,4411$ entre 20 et 56 degrés.

Ce résultat s'accorde exactement avec les dernières obser-servations de M. Pfaundler; il a obtenu en effet :

0,447 entre 22 et 80 degrés,
0,444 entre 22 et 70 degrés.

$H^2O,SO^3 + 5Aq$. J'ai obtenu : 0,5764 entre 15 et 19 degrés,
0,5833 entre 20 et 56 degrés.

La différence de ces résultats paraît bien en rapport avec la différence des températures auxquelles ils se rapportent.

Les résultats obtenus dans ces nouvelles déterminations me semblent donc confirmer ceux de la première série.

On remarquera d'ailleurs que ces expériences confirment entièrement le fait curieux établi par M. Pfaundler, savoir : que le premier équivalent d'eau ajouté à l'acide sulfurique monohydraté augmente sa chaleur spécifique d'une quantité précisément égale à celle de l'eau ajoutée, tandis que, pour toute dilution ultérieure, il y a une perte très-notable de chaleur spécifique. Ce fait est très-probablement en rapport avec l'existence de ce bihydrate comme composé parfaitement défini.

Sulfate de soude : $Na^2O,SO^3 + n\,Aq$.

n	c	p	C observé.	C calculé.	$C - 18n$
50	0,8890	1042	926,3	926,3	+ 26,3
100	0,9345	1942	1815	1815	+ 15
200	0,9625	3742	3602	3602	+ 2
400	0,9805	7342	7199	7193	— 7

Une dissolution à 40 équivalents d'eau cristallisant à la

température ordinaire, je n'ai pu opérer sur des dissolutions plus concentrées que celle à 50 équivalents.

Les trois premières déterminations conduisent à la formule

$$C = 18n - 16,34 + \frac{4094}{n} - \frac{98000}{n^2}.$$

On voit que, pour des dissolutions renfermant plus de 200 molécules d'eau, la chaleur est inférieure à celle de l'eau seule. On voit de plus qu'il y a toujours diminution de chaleur spécifique par le mélange de l'eau avec une dissolution de sulfate de soude.

Des observations sur la chaleur spécifique des dissolutions de sulfate de soude ont été déjà publiées par M. Schüller [1]. Ses expériences ne portent pas sur des dissolutions de même titre que celles que j'ai examinées. Mais il a déduit de ses résultats une formule empirique qui permet de calculer les chaleurs spécifiques pour toutes les proportions de sel dissous. Ce calcul appliqué aux dissolutions que j'ai étudiées donnerait les résultats suivants, que je mets en regard de ceux que j'ai obtenus :

	Observé.	Formule de Schüller.
$Na^2O, SO^3 + 50 Aq$	0,8890	0,8916
— + 100	0,9345	0,9392
— + 200	0,9625	0,9678
— + 400	0,9805	0,9835

Les différences, surtout pour les dissolutions à 100 et 200 équivalents d'eau, me paraissent dépasser les erreurs possibles dans mes expériences.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXVI, p. 70.

Bisulfate de soude : $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O,SO^3 + n\,Aq.$

n	c	p	C observé.	C calculé.	$C - 18n$
25	0,8683	570	495	495	+ 45
50	0,9146	1020	933	933	+ 33
100	0,9497	1920	1823	1823	+ 23
200	0,9719	3720	3615	3618	+ 18

La formule empirique calculée sur les trois premières déterminations est

$$C = 18n + 11,65 + \frac{1292}{n} - \frac{11500}{n^2}.$$

Il est intéressant de comparer les chaleurs moléculaires des dissolutions au même titre de sulfate de soude, de bisulfate et d'acide sulfurique :

n	H^2O,SO^3	$\left.\begin{matrix}H\\Na\end{matrix}\right\}O,SO^3$	Na^2O,SO^3
25	468	495	»
50	914	933	926
100	1812	1823	1815
200	3610	3618	3602
400	7210	»	7194

La chaleur moléculaire des dissolutions de bisulfate n'est point égale à la moyenne des chaleurs moléculaires de l'acide sulfurique et du sulfate neutre. Elle leur est toujours supérieure. Il y a donc toujours augmentation de chaleur spécifique par le mélange de dissolutions d'acide sulfurique et de sulfate de soude. Ce fait est en rapport avec l'abaissement de température produit par ce mélange.

Acide chlorhydrique : HCl + *n* Aq.

n	c	p	C observé.	C calculé.	C — 18n
6,25	0,6687	149	99,6	99,6	— 12,9
12,5	0,7881	261,5	206,1	206,1	— 18,9
25	0,8787	486,5	427,5	426,8	— 23,2
50	0,9336	936,5	874,3	874,3	— 25,7
100	0,9650	1836,5	1772	1773	— 27
200	0,9835	3636,5	3576	3572	— 28

La chaleur moléculaire peut être calculée par la formule

$$C = 18n - 28,39 + \frac{140}{n} - \frac{268}{n^2}.$$

On voit que la chaleur spécifique des dissolutions d'acide chlorhydrique est toujours inférieure à celle de l'eau seule qu'elles contiennent; cela est vrai même pour la dissolution la plus concentrée que j'ai examinée, qui renferme 24,5 pour 100 d'acide. Il y a toujours aussi diminution de chaleur spécifique par le mélange de l'eau avec ces dissolutions.

L'acide chlorhydrique est un des corps pour lesquels les résultats obtenus par M. Thomsen ont été déjà publiés; voici la comparaison des chaleurs moléculaires trouvées par ce savant avec celles qu'indique la formule que j'ai déduite de mes expériences :

n	Thomsen.	Calcul.
10	162,0	162,9
20	338,5	338,0
50	872	874
100	1769	1773
200	3557	3572

Les différences ne dépassent guère les erreurs possibles

de part et d'autre, sauf pour la dissolution à 200 molécules d'eau.

Le résultat obtenu par M. Thomsen pour cette dissolution me semble bien faible; il supposerait une singulière anomalie dans la loi de progression des différences $C - 18n$.

Chlorure de sodium : $NaCl + nAq$.

			C		
n	c	p	observé.	calculé.	$C - 18n$
12,5	0,8100	283,5	229,6	229,6	+ 4,6
25	0,8760	508,5	445,5	445,5	— 4,5
50	0,9280	958,5	889,5	888,3	— 11,7
100	0,9596	1858,5	1783	1784	— 16
200	0,9782	3658,5	3578	3582	— 18

La chaleur moléculaire est exprimée par la formule

$$C = 18n - 20,45 + \frac{481}{n} - \frac{2100}{n^2}.$$

L'inspection de la dernière colonne montre que la dilution d'une dissolution de chlorure de sodium entraîne toujours une diminution de chaleur spécifique moléculaire. Une dissolution renfermant environ 18 molécules d'eau pour 1 de sel a la même chaleur spécifique que l'eau qu'elle renferme; mais pour les dissolutions plus étendues la chaleur spécifique est inférieure à celle de l'eau qui y est contenue.

L'étude des dissolutions de chlorure de sodium a été faite aussi par M. Schüller. D'après ses expériences leur chaleur spécifique serait exprimée par la formule

$$C = 0,9624 \frac{100 + 0,214.p}{100 + p},$$

p exprimant le poids de sel dissous dans 100 parties d'eau, et 0,214 la chaleur spécifique du chlorure de sodium à l'état solide.

Cette formule est évidemment inexacte pour des dissolutions très-étendues, puisqu'on en conclurait que la chaleur spécifique de ces dissolutions ne pourrait pas dépasser 0,9624, quelque petite que fût la proportion de sel.

Voici quelles seraient, d'après cette formule, les chaleurs spécifiques des dissolutions que j'ai examinées :

n	*p*	Calculé.	Observé.
12,5	26	0,8063	0,8100
25	13	0,8754	0,8761
50	6,5	0,9162	0,9282
100	3,25	0,9386	0,9596
200	1,62	0,9503	0,9782

Le désaccord est complet pour les dissolutions renfermant plus de 25 molécules d'eau.

Sucre : $C^{12}H^{22}O^{11} + n\,Aq$ (¹).

n	*c*	*p*	C	C — 18*n*
25	0,7558	792	598,6	148,6
50	0,8425	1242	1046	146
100	0,9091	2142	1947	147
200	0,9500	3942	3745	145
400	0,9742	7542	7347	147

Les nombres de la dernière colonne peuvent, dans la limite des erreurs d'expériences, être considérés comme égaux. On en conclut que la chaleur spécifique d'un mélange d'eau et d'une dissolution de sucre est toujours sensi-

(¹) Des considérations théoriques, sur lesquelles je reviendrai à la fin de ce Mémoire, m'ont fait désirer d'étudier des dissolutions de substances qui n'appartiendraient point au groupe des sels, des acides et des bases. La difficulté de trouver de pareils corps, présentant d'ailleurs les conditions d'une grande solubilité, d'une composition parfaitement définie, et de ne point se combiner avec l'eau, fait que je n'ai encore su trouver que le sucre dont la dissolution aqueuse se prêtât à ces essais. J'ai employé du sucre candi très-pur.

blement égale à la somme des chaleurs spécifiques des deux liquides mélangés.

On peut donc admettre que pour toute dissolution de sucre, la chaleur spécifique est la somme de celles de l'eau et du sucre, que le nombre moyen 147 exprime la chaleur moléculaire du sucre à l'état liquide, et que sa chaleur spécifique, pour l'unité de poids, serait par conséquent 0,430.

D'après M. H. Kopp, la chaleur spécifique du sucre à l'état solide est 0,301, sa chaleur moléculaire 103; le rapport de ces nombres à ceux qui se rapportent à l'état liquide n'offre rien d'anormal.

Dissolutions dans le sulfure de carbone.

Comme je l'ai indiqué au commencement de ce Mémoire, les expériences relatives à ces dissolutions ont toutes été comparées à celles faites avec le sulfure de carbone pur, en admettant pour la chaleur spécifique de ce liquide le nombre 0,238. Cinq séries d'observations faites pendant la durée de ces recherches ont servi à déterminer la valeur en eau du ballon contenant le liquide avec le thermomètre intérieur qui faisait connaître la température fixe de 43°,59 au moment où on le plongeait dans le calorimètre.

Le calorimètre renfermait toujours 140 grammes d'eau, auxquels il faut ajouter 13 grammes pour la valeur du vase et du thermomètre. Le ballon renfermait environ 44 grammes de sulfure de carbone, ou un poids de chaque dissolution déterminé par une expérience préliminaire pour obtenir toujours le même réchauffement du calorimètre.

Soufre : $S + nCS^2$.

n	c	p	C	$C - 18,1n$
1	0,229	108	24,7	6,6
2	0,232	184	42,8	6,6
4	0,232	336	77,9	5,5
10	0,235	792	186,0	5,0

18,1 représente la chaleur moléculaire du sulfure de carbone; la dernière colonne exprime donc la quantité dont la présence d'un atome de soufre augmente la chaleur spécifique de la dissolution.

D'après M. Person, la chaleur spécifique du soufre fondu entre 120 et 150 degrés est 0,234; sa chaleur atomique est donc 7,5; mais ce nombre serait certainement moins élevé si l'on pouvait le déterminer à la température de 18 à 43 degrés.

Ainsi la chaleur atomique du soufre dissous dans le sulfure de carbone est seulement un peu inférieure à celle du soufre fondu et ne diminue que dans une faible proportion par une dilution considérable; en effet, la dernière dissolution ne renferme que 4 pour 100 de soufre.

Phosphore : $Ph + nCS^2$.

n	c	p	C	$C - 18{,}1\,n$
$\frac{1}{4}$	0,219	50	10,9	6,4
$\frac{1}{2}$	0,222	69	15,3	6,3
1	0,225	107	24,2	6,1
2	0,229	183	41,9	5,7
4	0,2295	335	76,9	4,5

D'après M. Person, la chaleur spécifique du phosphore fondu serait 0,2045; sa chaleur atomique, par conséquent, 6,3.

Le phosphore entre donc avec toute sa chaleur spécifique dans les dissolutions concentrées dans le sulfure de carbone. Cette chaleur diminue graduellement, mais très-faiblement dans des dissolutions de plus en plus étendues.

Brome : $Br + CS^2$.

J'ai d'abord déterminé, comme moyen de contrôle, la chaleur spécifique du brome liquide par comparaison avec le sulfure de carbone. J'ai dû opérer pour cela sur 90gr,5 de brome.

J'ai trouvé pour sa chaleur spécifique 0,1125 entre 18 degrés et 43°,6. Ce nombre s'accorde exactement avec les déterminations de M. Regnault, qui a trouvé 0,11294 entre 13 et 58 degrés. La chaleur atomique est donc égale à 9.

Pour le mélange Br + CS^2 (51 pour 100 de brome), j'ai trouvé 0,174 pour la chaleur spécifique, par conséquent 27,1 pour la chaleur moléculaire. C'est exactement la somme des chaleurs des deux liquides mélangés.

Iode : $I + nCS^2$.

n	c	p	C	$C - 18,1n$
10	0,219	887	194	13
20	0,228	1647	376	14

D'après MM. Favre et Silbermann, la chaleur spécifique de l'iode fondu est 0,1082, sa chaleur atomique est donc 13,7

Ainsi l'iode se dissout dans le sulfure de carbone sans subir de diminution sensible dans sa chaleur spécifique.

La dissolution à 10 molécules de sulfure, renfermant 14,3 pour 100 d'iode est très-voisine de la saturation. Je n'ai pu opérer sur des liqueurs plus concentrées.

On voit que toutes ces dissolutions présentent un caractère très-différent de celui qu'on observe dans les dissolutions aqueuses des acides et des sels. La diminution de chaleur spécifique résultant de la dissolution ou de la dilution, lorsqu'elle existe comme pour le soufre et le phosphore, est toujours contenue dans d'étroites limites. Jamais surtout on ne voit la chaleur moléculaire de ces dissolutions devenir inférieure à celle du dissolvant seul.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES.

En présentant une indication préliminaire et très-sommaire du grand travail auquel il s'est livré sur les chaleurs spécifiques des dissolutions aqueuses, M. Thomsen annonce

qu'il peut en déduire cette conclusion générale, qu'une diminution de chaleur spécifique résulte toujours du mélange de l'eau avec une dissolution.

La généralité qu'il attribue à cette loi tient peut-être à ce que ses recherches n'ont porté que sur des combinaisons appartenant à une même classe (sels, acides et bases hydratées).

On sait, en effet, qu'un mélange d'eau et d'alcool a une chaleur spécifique supérieure à celle de ses éléments. Il résulte des faits rapportés dans ce Mémoire que les dissolutions de sucre ont une chaleur spécifique égale à celle de leurs éléments. On peut même remarquer que, parmi le petit nombre de corps pour lesquels M. Thomsen a déjà publié le résultat de ses expériences, il en est un qui se comporte comme le sucre : c'est l'ammoniaque; en effet, les différences indiquées par ce savant n'atteignent pas la limite des erreurs qu'il admet comme possibles.

Mais, cette réserve posée, il n'en est pas moins vrai que cette diminution de chaleur spécifique est un fait très-général, et qu'elle atteint souvent une proportion très-considérable. Ainsi, nous avons vu qu'une dissolution d'acide chlorhydrique renfermant 24,5 pour 100 de cet acide, soit une molécule pour 6,25 d'eau, a une chaleur spécifique inférieure d'environ 11 pour 100 à celle de l'eau seule qu'elle renferme.

Ce fait est très-remarquable. En effet, M. H. Kopp a montré, il y a quelques années [1], à la suite d'une récapitulation générale des recherches faites, soit par lui-même, soit par ses prédécesseurs, sur les chaleurs spécifiques des combinaisons, que, pour tous les composés définis, tant organiques qu'inorganiques, la chaleur spécifique moléculaire est à peu près égale à la somme des chaleurs spécifiques des éléments, les différences étant, ou de l'ordre des

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplentband III, p. 1.

erreurs des déterminations, ou de celui des différences qui peuvent résulter d'un simple changement dans l'état physique d'un même corps. On sait d'ailleurs par les expériences de M. Regnault sur les alliages, c'est-à-dire sur les combinaisons qui, par leur composition indéfinie, semblent se rapprocher le plus des dissolutions, qu'ils sont soumis à la même loi approximative.

Il semble donc que l'on est en droit de considérer ce principe comme général. Comment se fait-il que les dissolutions y échappent complétement? Deux hypothèses différentes peuvent être faites à ce sujet.

On peut supposer que cette anomalie est due à une cause purement physique. Les lois résultant des observations de MM. Regnault et Kopp se rapportent à l'état solide des corps composés. Peut-être ne sont-elles vraies que pour cet état.

Mais s'il en était ainsi, toutes les dissolutions devraient se comporter de la même manière, et présenter une diminution analogue de chaleur spécifique à mesure que la dilution augmente. Or nous venons de voir qu'il n'en est pas ainsi. On constate quelquefois une augmentation de chaleur spécifique; dans d'autres cas, elle se maintient sensiblement égale à celle des liquides mélangés. La nature chimique des corps exerce évidemment une grande influence sur ces phénomènes; il faut donc qu'ils aient une cause chimique.

On est conduit par là à cette seconde hypothèse. La chaleur spécifique d'une dissolution devrait toujours être égale à la somme des chaleurs spécifiques des corps mélangés, sauf les petites variations qui résultent d'une modification des propriétés physiques (cohésion, dilatabilité, etc.). Mais la plupart des dissolutions présentent une constitution chimique fort instable et qui varie, soit avec le degré de dilution, soit avec la température. Toute variation de température entraîne donc un changement de constitution chimique, un travail chimique qui est lui-même la source

d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. Cette chaleur absorbée ou fournie par l'action chimique, augmente nécessairement ou diminue d'autant celle que l'on doit transmettre à la dissolution pour en faire varier la température, et par conséquent sa chaleur spécifique apparente. La différence entre la chaleur spécifique d'une dissolution et la somme de celle de ses éléments serait donc la preuve et, d'une manière approximative, la mesure du travail produit par la réaction chimique qu'a déterminée le changement de température du liquide.

On devrait conclure de là, par exemple, que, lorsqu'on chauffe un mélange d'eau et d'alcool, il se produit entre ces corps une réaction qui absorbe de la chaleur, tandis que les dissolutions de tous les composés du genre salin subissent, quand on élève leur température, une transformation chimique qui dégage de la chaleur. Certaines dissolutions enfin, comme les dissolutions aqueuses d'ammoniaque et de sucre, et les dissolutions des corps simples dans le sulfure de carbone, ne présenteraient aucun changement dans leur constitution chimique à des températures différentes.

Ce serait trop s'aventurer dans le domaine de l'hypothèse que de vouloir préciser la nature des réactions chimiques que peut déterminer le changement de température d'une dissolution. Il se peut qu'elles ne portent que sur l'état de combinaison plus ou moins intime du dissolvant et du corps dissous; mais il se pourrait aussi qu'elles fussent d'une nature plus profonde, et atteignissent dans certains cas la composition même du corps dissous; que, par exemple, un chlorure se transformât en chlorhydrate d'oxyde. Mais il est certain que si l'on fait deux classes, dont la première renferme les corps dont la dissolution entraîne un changement considérable dans les chaleurs spécifiques, tandis que la seconde comprenne ceux qui n'en éprouvent pas, on remarque que ces derniers sont de telle nature qu'il est impossible de supposer qu'ils éprouvent aucune altéra-

tion dans leur constitution chimique, et que rien ne semble indiquer qu'ils puissent former des combinaisons définies avec le dissolvant ([1]), tandis qu'on ne pourrait en dire autant des composés salins, acides ou basiques, qui appartiennent tous à la première classe.

Au reste, je n'ai pas la prétention d'être le seul, ou le premier, qui ait eu recours à cette hypothèse. Je ne saurais dire où l'on en retrouverait la première origine. Mais je vois la même idée énoncée par M. Pfaundler dans une première Note ([2]) sur les chaleurs spécifiques des trois premiers hydrates de l'acide sulfurique. Ayant constaté que l'addition d'une première molécule d'eau à l'acide monohydraté augmente la chaleur moléculaire d'une quantité égale à celle de l'eau ajoutée, tandis que l'addition d'une seconde molécule ne donne lieu qu'à une augmentation presque moitié moindre, il en conclut que l'action de la chaleur détermine probablement une modification chimique dans la dissolution à trois molécules d'eau, qui en change la chaleur spécifique apparente.

C'est en poursuivant la même hypothèse que ce savant a proposé, plus récemment ([3]), l'étude des chaleurs spécifiques des combinaisons et de leurs éléments comme moyen de déterminer le degré de dissociation qu'elles éprouvent par la chaleur. Il est vrai que je ne puis partager son opinion sur les résultats que l'on pourrait attendre de cette étude, car son calcul repose sur un principe dont rien ne démontre l'exactitude, savoir que la chaleur dégagée par la

---

([1]) L'ammoniaque, qui, d'après les expériences de M. Thomsen, appartient à cette seconde classe, semble, au premier abord, échapper à cette observation, car son rôle chimique rendrait probable sa combinaison avec l'eau, mais cependant les propriétés de sa dissolution, sa décomposition totale par l'évaporation spontanée ont toujours fait rejeter l'idée qu'elle pût être considérée comme une combinaison.

([2]) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 507.

([3]) *Zeitschrift für Chemie*, Jahrg. XIII, p. 66.

combinaison totale des deux corps resterait la même pour toute température.

Il faut bien reconnaître, d'ailleurs, que cette hypothèse d'un changement de constitution chimique des dissolutions suivant la température soulève une grande difficulté. Elle rend très-facilement compte de ce qui se passe pour un mélange d'eau et d'alcool; la combinaison de ces deux corps dégage de la chaleur, il semble très-naturel d'admettre que l'élévation de température du mélange détermine une dissociation qui devra nécessairement absorber de la chaleur et, par conséquent, augmenter la chaleur spécifique apparente. Il est difficile de comprendre, au contraire, que l'élévation de température d'un mélange d'eau et d'acide sulfurique détermine une action chimique qui dégage de la chaleur, c'est-à-dire une combinaison plus intime.

Je ne pense pas, cependant, que cette difficulté doive faire rejeter d'avance cette hypothèse comme sans fondement, et il m'a paru utile d'énoncer ou de rappeler ces idées théoriques à un moment où plusieurs savants dirigent leurs recherches sur ces questions.

J'ajouterai encore une considération qui me semble bien démontrer l'existence de ce travail chimique intérieur, déterminé par le changement de température de certaines dissolutions.

Comparons l'eau et une dissolution saline, celle du chlorure de sodium, par exemple. Celle-ci est moins compressible que l'eau; il faut donc consommer plus de travail pour produire un même changement de volume sans variation de température. Mais, d'un autre côté, cette dissolution présente un coefficient de dilatation bien supérieur à celui de l'eau et une chaleur spécifique moindre. Il faut donc, pour ces deux raisons, une bien moindre quantité de chaleur pour produire le même changement de volume, lorsqu'il y a en même temps élévation de température. Ces deux faits, en apparence contradictoires, ne peuvent s'ex-

pliquer qu'en admettant qu'un travail chimique intérieur, déterminé par l'élévation de température, a fourni lui-même une partie de la chaleur nécessitée par la dilatation.

Dans un prochain article, j'exposerai les résultats de l'étude que j'ai faite des densités et des dilatations des dissolutions aqueuses, dont la chaleur spécifique a été déterminée dans ce Mémoire.

DEUXIÈME PARTIE.

DENSITÉS ET DILATATIONS.

Ainsi que je l'ai annoncé dans la première partie de ce Mémoire, j'ai tenu à comparer les changements de volume produits par la dilution des dissolutions aux variations de chaleur spécifique qui l'accompagnent. La comparaison des volumes à la température fixe de zéro ne paraît pas convenable, les dissolutions étendues étant alors trop voisines du maximum de densité, et présentant, en conséquence, des anomalies dues à ce voisinage. D'un autre côté, il est difficile de déterminer les densités à une autre température fixe, à moins de déterminer, en même temps, la loi de dilatation entre les limites des températures atmosphériques. C'est pourquoi j'ai cherché à établir, pour chacune des dissolutions, les densités et les dilatations entre les limites de zéro et 30 à 35 degrés.

Mes recherches, toutefois, n'ont porté que sur les dissolutions aqueuses, les appareils que j'avais fait construire dans ce but ne permettant pas de suivre la dilatation d'un liquide aussi dilatable que le sulfure de carbone.

Bien que ce travail embrasse un nombre de dissolutions trop peu considérable pour que l'on puisse espérer d'en tirer des conclusions générales de quelque importance, je pense qu'il peut y avoir quelque intérêt à en consigner ici les résultats, dans l'espérance qu'un jour on pourra les uti-

liser pour contrôler quelque essai de théorie sur la constitution moléculaire des dissolutions.

Sans doute nous possédons déjà un grand nombre de données sur les densités des dissolutions salines, et j'aurais pu en particulier, au moyen des précieuses tables publiées récemment par M. Gerlach [1], et dans lesquelles sont résumées les observations de MM. Schiff, Kremer, Gerlach, etc., calculer les densités correspondant aux diverses dissolutions dont j'avais déterminé les chaleurs spécifiques. Mais les données sur lesquelles reposent ces tables ne se rapportent pas à une même température pour toutes les substances; il m'a paru d'ailleurs avantageux d'avoir les densités des dissolutions mêmes que j'avais employées, correspondant à des compositions définies parfaitement déterminées, plutôt que de les déduire de formules d'interpolation qui laissent toujours quelque chance d'incertitude.

J'ai fait usage, pour ces recherches, d'appareils thermométriques auxquels je donnerai, comme l'a fait M. H. Kopp, le nom de *dilatomètres*.

J'ai employé plusieurs appareils semblables. La capacité de leurs réservoirs a varié de 15 à 28 centimètres cubes, celle des divisions de la tige de 0,4 à 1,4 millimètre cube, et le rapport d'une division au volume total de $\frac{1}{14000}$ à $\frac{1}{50000}$. Comme on peut très-bien apprécier $\frac{1}{10}$ de division, il en résulte que les variations de volume étaient appréciées pour le moins à $\frac{1}{140000}$ près.

Bien que ces appareils m'eussent été fournis par des constructeurs réputés, comme exactement calibrés, j'ai reconnu que je ne pouvais pas m'y fier entièrement, et j'ai dû étudier pour chacun d'eux la marche d'une colonne de mercure dans la tige, et établir ainsi pour chacun une table de correction. Ce travail me faisait connaître en même temps la capacité exacte des divisions de la tige.

---

[1] Fresenius, *Zeitschrift für analytische Chemie*, 8ter Jahrgang, p. 245.

Quant à la capacité des réservoirs, et au coefficient de dilatation propre à chaque appareil, je les ai déterminés par le poids et la mesure des volumes occupés à diverses températures par de l'eau distillée, bien pure et purgée d'air. Je me suis servi, pour ces déterminations, de la table des densités de l'eau, publiée par M. Rossetti [1], et calculée sur la comparaison des résultats obtenus par lui-même et par MM. Despretz, H. Kopp, Pierre, Hagen et Matthiessen.

L'emploi de dilatomètres de grande capacité permet de déterminer par une seule opération la densité et la dilatation d'un liquide; mais il exige des précautions particulières pour la connaissance exacte de la température au moment de l'observation des volumes. L'appareil suivant m'a donné de très-bons résultats.

Quatre dilatomètres sont disposés en cercle autour d'un thermomètre à mercure central, dans un vase cylindrique en zinc, contenant environ quatre litres d'eau. Un disque métallique percé de trous correspondant aux réservoirs de ces appareils est animé d'un mouvement vertical alternatif, déterminé par un appareil mécanique, et entretient constamment l'uniformité de température dans ce réservoir. Il est d'ailleurs contenu dans un autre cylindre plus grand, contenant une dizaine de litres d'eau, au-dessous duquel on peut allumer un bec de gaz. Lorsqu'on éteint cette flamme, la température continue encore à s'élever pendant près de trois quarts d'heure dans le vase intérieur, mais à la fin d'une manière presque insensible, de manière que les divers appareils arrivent peu à peu à une température uniforme, malgré la différence de leur masse et de leur conductibilité; enfin, la température devient stationnaire et le demeure assez longtemps pour que l'on puisse observer, à deux reprises, tous les instruments, en noter les indications et constater leur invariabilité.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 375.

Il est clair que ce résultat était surtout facilité par le fait que mes observations étaient faites à des températures peu éloignées de la température ambiante. Mais j'ai pu employer le même appareil avec le même succès pour comparer des thermomètres jusqu'à des températures voisines de l'ébullition ; il suffit pour cela de ne pas éteindre complétement la flamme du bec de gaz avant de faire une observation, mais de la diminuer seulement de manière que la température ne s'abaisse que très-lentement dans le cylindre extérieur.

Une précaution indispensable pour l'exactitude des résultats est de commencer la série des observations en chauffant chaque appareil jusqu'à ce que le liquide atteigne le sommet du tube, puis de le soumettre à un refroidissement extrêmement lent, pour arriver à la température la plus basse à laquelle l'observation doit commencer. Moyennant cette précaution, l'erreur résultant de l'adhésion du liquide aux parois du tube est tout à fait insignifiante. Il n'en est pas de même quand le liquide s'abaisse rapidement dans la tige, même lorsqu'on maintient ensuite pendant longtemps une basse température, le dilatomètre étant placé verticalement.

Chaque appareil était fermé, pendant la durée des observations, par un tube de caoutchouc bouché à son extrémité supérieure, assez long et assez mince pour que les variations de volume du liquide dans la tige ne donnassent pas lieu à des variations de pression sensibles.

Les résultats de ces observations seront indiqués plus loin pour chacune des dissolutions que j'ai étudiées. Mais je veux encore signaler ici quelques expériences que j'ai faites dans le but de m'assurer si une dissolution présente aussitôt après sa préparation son volume définif, ou si l'on observerait pendant quelques heures ou quelques jours des variations de volume appréciables.

J'ai essayé d'abord de constater ce fait, en répétant à plusieurs reprises l'observation du volume à zéro. Ce serait

bien, si dans l'intervalle cette même température était maintenue. Mais lorsqu'on laisse les appareils revenir à la température ordinaire, pour les ramener à zéro pour chaque observation, on est exposé à attribuer à des changements de volume les différences, très-faibles il est vrai, mais quelquefois cependant appréciables, résultant de l'adhésion du liquide dans la tige si le refroidissement a eu lieu trop rapidement.

Aussi ai-je préféré ne faire ces essais que sur des dissolutions dont j'avais déjà déterminé exactement la loi de dilatation, et faire toutes les observations à la température ordinaire, en y apportant les corrections nécessaires pour les ramener toutes à une même température.

Il me paraît superflu de donner le détail de ces expériences, dont le résultat a toujours été négatif. J'ai opéré sur des dissolutions de chlorure de sodium, d'acide sulfurique et de bisulfate de soude, tantôt en les préparant à froid, et les introduisant dans les dilatomètres au moyen du vide, tantôt en remplissant les appareils par l'ébullition. Une première observation était faite le plus rapidement possible, puis on la répétait de jour en jour pendant dix jours. Je n'ai observé aucune différence dépassant la grandeur des erreurs possibles, c'est-à-dire 0,00002.

Une seule dissolution, celle du sulfate de soude, m'a présenté une fois un changement de volume dépassant la limite des erreurs admissibles, à la suite de la cristallisation et d'une nouvelle dissolution du sel dans l'intervalle des observations. On trouvera le détail de cette observation à propos de cette substance.

Dans le tableau des observations relatives à chaque dissolution, j'indique le poids P du liquide, corrigé pour le volume d'air déplacé, les volumes V correspondant aux températures t et corrigés de la dilatation du verre, les volumes relatifs, c'est-à-dire comparés au volume observé à zéro pris pour unité, et les densités rapportées à celle de

l'eau à 4 degrés. Les colonnes de résultats calculés se rapportent aux formules empiriques qui sont indiquées plus loin.

On a marqué d'un astérisque les observations qui ont servi au calcul de ces formules.

Mon but étant seulement de pouvoir comparer les densités de toutes les dissolutions à une même température, je me suis borné à calculer des formules d'interpolation du second degré. Pour des dissolutions concentrées, elles représentent les observations avec une exactitude très-suffisante entre zéro et 30 degrés. Pour les dissolutions très-étendues, contenant 400 à 200 molécules d'eau, il n'en est plus de même, ces dissolutions étant trop voisines, à zéro, de leur maximum de densité. Dans ce cas, je n'ai pas fait servir l'observation faite à zéro pour le calcul de la formule, mais j'ai pris un point de départ un peu plus élevé, afin qu'elle représente plus exactement les observations à la température moyenne de 20 degrés, pour laquelle j'ai établi la comparaison des volumes moléculaires.

Acide sulfurique.

P	t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
			H^2O, SO^3.			
44gr,072	0°	*23,7855	1,00000	1,00000	1,85289	1,85289
	9,67	9169	552	552	4271	4271
	13,47	9682	768	768	3877	3878
	18,01	*24,0288	1023	1023	3413	3413
	19,13	0435	1085	1086	3301	3299
	23,00	0949	1301	1301	2910	2908
43gr,756	14,41	23,8087	820	821	3782	3781
	18,64	8650	1059	1058	3347	3349
	21,93	9084	1243	1242	3015	3016
	25,48	9547	1439	1439	2661	2660
	30,30	*24,0177	1705	1705	2182	2182

La dilatation n'a pu être suivie de zéro à 30 degrés qu'en faisant deux séries d'observations, en faisant sortir pour la

seconde une portion de liquide. Les poids trouvés directement pour les deux séries ont été 44^{gr},071 et 43^{gr},757. Mais comme l'erreur relative des deux pesées peut atteindre 0^{gr},002, tandis que l'observation des volumes permet la plus grande exactitude, j'ai fait subir à chacun des poids observés une correction de 0^{gr},001 en plus pour l'un et en moins pour l'autre, nécessaire pour rendre identiques les densités dans les deux séries aux mêmes températures.

Je dois remarquer ici, et pour toutes les observations suivantes, que la mention faite de la cinquième décimale n'a aucune importance en ce qui concerne les densités absolues, puisque l'incertitude des pesées peut bien entrainer une erreur de deux unités sur la quatrième décimale. Mais pour ce qui concerne les rapports des densités, ou les volumes relatifs qui sont indépendants des pesées, je crois que l'erreur peut être évaluée au plus à deux unités sur la cinquième décimale, comme on peut en juger par l'accord des observations et du calcul pour toutes les dissolutions concentrées. L'accord est moindre pour les dissolutions étendues, parce que je me suis borné à calculer des formules empiriques du deuxième degré, et qu'elles ne représentent pas avec une exactitude suffisante la dilatation de l'eau et des dissolutions aqueuses très-étendues.

P	t	V	Volumes relatifs		Densités	
			observés.	calculés.	observées.	calculées.
			$H^2O, SO^3 + 5Aq.$			
40^{gr},908	0°	*28,6096	1,00000	1,00000	1,42987	1,42987
	9,67	7677	553	552	2201	2201
	13,47	8296	769	768	1896	1896
	18,01	* 9032	1026	1026	1534	1534
	19,13	9213	1089	1089	1446	1445
40^{gr},675 (¹)	14,41	6803	821	822	1822	1821
	18,64	7487	1062	1062	1485	1484
	21,93	8016	1248	1248	1225	1224
	25,48	8591	1450	1448	0943	0945
	30,30	* 9358	1720	1720	0570	0570

(¹) Poids observé directement, 40^{gr},676.

P	t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
			$H^2O, SO^3 + 10$ Aq.			
25gr,758	0°	*20,1904	1,00000	1,00000	1,27575	1,27575
	9,67	3051	568	566	6855	6856
	13,47	3498	790	789	6575	6577
	18,01	* 4033	1054	1054	6244	6244
	19,13	4165	1120	1120	6163	6162
25gr,574 (1)	14,41	2148	841	843	6511	6508
	18,64	2646	1090	1091	6200	6198
	21,93	3031	1282	1283	5961	5959
	25,48	3451	1491	1490	5701	5701
	30,30	* 4014	1772	1772	5354	5354
			$H^2O, SO^3 + 15$ Aq.			
28gr,643	0°	*23,7937	1,00000	1,00000	1,20381	1,20381
	8,10	9024	457	456	19833	19834
	10,55	9355	596	595	667	669
	15,70	*24,0047	887	887	322	322
	17,91	0350	1014	1013	172	174
	22,61	0983	1280	1280	18859	18859
28gr,403 (2)	14,26	23,7832	1,00801	1,00805	1,19425	1,19419
	20,02	8611	1131	1133	035	032
	25,55	9358	1447	1449	18663	18662
	30,62	*24,0046	1739	1739	323	323
	35,37	0687	2011	2012	008	006
			$H^2O, SO^3 + 25$ Aq.			
26gr,924	0°	*23,7489	1,00000	1,00000	1,13370	1,13370
	9,04	8493	423	425	2892	2890
	15,50	* 9241	738	738	2539	2539
	15,82	9278	753	754	2522	2522
	22,02	24,0010	1061	1061	2179	2180
	26,83	0587	1304	1304	1910	1910
	30,01	* 0972	1467	1467	1731	1731

(1) Pesée directe, 25gr,573.
(2) Pesée directe, 28gr,405.

P	t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
			$H^2O, SO^3 + 50\,Aq.$			
30gr,692	0°	*28,6404	1,00000	1,00000	1,07163	1,07163
	9,04	7189	274	277	6870	6867
	15,50	7838	501	501	629	629
	15,82	* 7872	513	513	617	617
	22,02	8551	750	749	366	367
	26,83	9116	947	946	158	159
	30,01	* 9506	1083	1083	015	015
			$H^2O, SO^3 + 100\,Aq.$			
16gr,144	0°	*15,5648	1,00000	1,00000	1,03721	1,03721
	9,04	5899	162	165	554	550
	15,50	6153	324	324	386	386
	15,82	* 6166	333	333	377	377
	22,02	6460	522	520	183	185
	26,83	6717	687	687	014	014
	28,98	6843	768	768	2931	2931
			$H^2O, SO^3 + 200\,Aq.$			
21gr,583	0°	*21,1766	1,00000	1,00000	1,01919	1,01919
	9,04	1962	93	97	825	820
	15,50	* 2223	216	216	700	700
	15,82	2239	223	223	692	693
	22,02	2575	382	378	531	536
	26,83	2882	527	524	385	388
	30,01	* 3106	633	633	278	278
			$H^2O, SO^3 + 400\,Aq.$			
25gr,553	0°	25,3053	1,00000	0,99981	1,00979	1,01001
	8,61	* 3170	47	1,00047	932	932
	13,68	3354	119	120	859	857
	19,07	* 3627	227	227	750	750
	23,34	3894	332	332	644	645
	27,21	* 4173	443	443	534	534

Une dissolution provenant d'une autre préparation m'a donné pour densité, à zéro, 1,00972.

L'acide à 400 équivalents d'eau présente un maximum

de densité apparent (dans le verre) vers 1 ou 2 degrés; en réalité, il serait un peu au-dessous de zéro. Mais la proximité de ce point ne permet pas de calculer une formule du deuxième degré représentant, avec certitude, les densités à de basses températures. Je n'ai donc employé, pour le calcul de la formule, que l'observation à 8°,61 pour point de départ.

Les observations précédentes sont représentées par les formules suivantes :

Volumes relatifs de $H^2O, SO^3 + n Aq$.

$n = 0 \quad V = 1 + 0,0005758 . t - 0,000000432 . t^2$
$5 \quad V = 1 + 0,0005726 . t - 0,000000165 . t^2$
$10 \quad V = 1 + 0,0005858 . t - 0,000000033 . t^2$
$15 \quad V = 1 + 0,0005618 . t + 0,000000198 . t^2$
$25 \quad V = 1 + 0,0004625 . t + 0,000000876 . t^2$
$50 \quad V = 1 + 0,0002835 . t + 0,000002580 . t^2$
$100 \quad V = 1 + 0,0001450 . t + 0,000004143 . t^2$
$200 \quad V = 1 + 0,0000629 . t + 0,000004933 . t^2$
$400 \quad V = 0,99981 + 0,00003328 . t + 0,000005015 . t^2$

Densités.

$n = 0 \quad D = 1,85289 - 0,0010654 . t + 0,000001321 . t^2$
$5 \quad D = 1,42987 - 0,0008201 . t + 0,000000739 . t_2$
$10 \quad D = 1,27575 - 0,0007479 . t + 0,000000491 . t^2$
$15 \quad D = 1,20381 - 0,0006771 . t + 0,000000162 . t^2$
$25 \quad D = 1,13370 - 0,0005254 . t - 0,000000691 . t^2$
$50 \quad D = 1,07163 - 0,0003034 . t - 0,000002636 . t^2$
$100 \quad D = 1,03721 - 0,0001511 . t - 0,000004191 . t^2$
$200 \quad D = 1,01919 - 0,0000640 . t - 0,000004983 . t^2$
$400 \quad D = 1,01001 - 0,0000380 . t - 0,000004912 . t^2$

Coefficient de dilatation, $\frac{dV}{dt} = \delta$.	Valeur à 20°.
$n = 0 \quad \delta = 0,0005758 - 0,000000864 . t$	0,0005585
$5 \quad \delta = 0,0005726 - 0,000000330 . t$	5660
$10 \quad \delta = 0,0005858 - 0,000000067 . t$	5845
$15 \quad \delta = 0,0005618 + 0,000000397 . t$	5697

25	$\delta = 0,0004625 + 0,000001752.t$	4975
50	$\delta = 0,0002835 + 0,000005160.t$	3867
100	$\delta = 0,0001450 + 0,000008286.t$	3107
200	$\delta = 0,0000629 + 0,000009866.t$	2602
400	$\delta = 0,0000333 + 0,000010030.t$	2339

On voit que la dilatation de l'acide sulfurique concentré diminue à mesure que la température s'élève. Il en est de même pour les mélanges d'acide et d'eau, jusqu'à ce que l'on atteigne environ 11 équivalents d'eau. La dilatation est alors uniforme, puis va en croissant avec la température, à mesure que la proportion d'eau augmente. Le maximum de dilatation correspond aussi au mélange renfermant environ 11 équivalents d'eau.

Enfin j'ai réuni, dans le tableau suivant, pour la température moyenne de 20 degrés, les densités et les volumes moléculaires, celui de l'eau à la même température étant exprimé par 18. Une colonne indique les poids moléculaires. Une dernière colonne renferme les différences entre le volume moléculaire de la dissolution et celui de l'eau qu'elle contient.

n	D	p	v	$v - 18n$
0	1,83211	98	53,40	53,40
5	1,41317	188	132,80	42,80
10	1,26099	278	220,08	40,08
15	1,19033	368	308,60	38,60
25	1,12292	548	487,14	37,14
50	1,06451	998	935,9	35,9
100	1,03251	1898	1835,0	35,0
200	1,01592	3698	3633,6	33,6
400	1,00728	7298	7232,8	32,8
Eau	0,99826	18	18	

La décroissance continuelle des nombres de la dernière colonne montre qu'il y a toujours contraction, soit par le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau, soit par la dilution de ces mélanges.

Sulfate de soude.

	t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
		$Na^2O,SO^3 + 25Aq.$	Poids, $28^{gr},572$.			
I.	11°,23	*23,0656	1,00420	1,00420	1,23873	1,23873
	16,30	1117	621	620	626	627
	19,35	1397	743	743	476	476
	23,14	* 1757	899	900	284	284
	28,73	2306	1138	1138	2993	2994
	33,82	* 2817	361	361	723	723
	39,76	3445	634	630	393	398
	48,20	4351	2029	2027	1920	1919
II.	0°	22,9707	1,00007	1,00000	1,24384	1,24393
	9,50	23,0516	359	353	3948	3955
	13,59	0882	518	512	752	759
	23,86	1839	935	930	241	247
	32,26	2669	1296	1292	2801	2807
	40,28	3500	1658	1654	364	369

La dissolution avait été préparée avec du sulfate de soude anhydre, et chauffée à 100 degrés pour en chasser l'air.

Dans une première série d'observations, on a suivi la dilatation entre 48 et 11 degrés. Mais au-dessous de 11 degrés, le sel a cristallisé : ce qui a déterminé une rapide ascension du liquide. Dans cet état, l'appareil fonctionne à l'inverse d'un thermomètre, le liquide s'élevant dans la tige chaque fois que la température s'abaisse, et descendant au contraire lorsqu'il y a réchauffement, à cause de la diminution de volume qui accompagne la fusion du sulfate de soude cristallisé.

L'appareil ayant été porté dans une étuve à 40 degrés, le sel s'est complétement liquéfié de nouveau, et l'on a pu faire une seconde série d'observations où la température a pu être abaissée jusqu'à zéro sans qu'il y ait eu cristallisation.

Néanmoins, je n'ai utilisé que trois observations de la

première série, pour établir la formule empirique de la dilatation. On remarquera que, tandis que toutes les observations de cette série sont représentées très-exactement par le calcul, toutes celles de la seconde série présentent une augmentation de volume qui varie de 0,00007 à zéro à 0,00004 à 40 degrés, et qui est trop constante pour être accidentelle.

Il semble donc qu'après la cristallisation du sel à 10 équivalents d'eau, la dissolution n'ayant été chauffée qu'à 40 degrés, a conservé une trace de la dilatation produite par la formation de cet hydrate. J'aurais voulu poursuivre la vérification de ce fait; mais une nouvelle cristallisation, ayant eu lieu, a déterminé la rupture du réservoir.

		Volumes relatifs		Densités	
t	V	observés.	calculés.	observées.	calculées.
	$Na^2,SO^3 + 50Aq.$ Poids, $24^{gr},364$.				
0°	*21,4944	1,00000	1,00000	1,13350	1,13350
9,38	5523	270	271	046	044
17,06	* 6068	523	523	2761	2761
23,86	6601	771	770	483	485
29,30	7058	984	983	247	248
32,26	* 7319	1105	1105	112	112
36,85	7737	1299	1302	1896	1893
	$Na^2O,SO^3 + 100Aq.$ Poids, $25^{gr},4655$.				
0°	*23,7896	1,00000	1,00000	1,07045	1,07045
9,38	8331	180	187	6849	6846
17,06	* 8811	385	385	635	635
23,86	9315	596	595	410	413
29,30	9768	787	786	209	211
32,26	*24,0032	898	898	092	092
36,85	0466	1080	1084	5901	5895
40,28	0806	1223	1233	751	738

t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
		$Na^2O,SO^3 + 200\,Aq.$ Poids, $20^{gr},952$.			
0°	*20,2162	1,00000	1,00000	1,03640	1,03640
8,78	2363	99	106	537	530
13,94	2561	197	200	435	432
16,84	* 2695	264	264	367	367
22,90	3016	422	421	204	206
29,30	* 3420	622	622	2999	2999
32,26	3633	728	727	891	891
36,85	3981	900	906	715	707
		$Na^2O,SO^3 + 400\,Aq.$ Poids, $29^{gr},173$.			
0°	28,6430	1,00000	0,99982	1,01850	1,01870
8,78	* 6595	58	1,00058	792	792
13,94	6818	135	136	713	712
16,84	* 6979	192	192	656	656
22,90	7389	335	333	510	513
27,48	7763	465	463	379	381
32,26	* 8205	620	620	223	223
36,85	8674	783	791	059	050
40,28	9057	917	932	1,00925	1,00908

Cette dissolution présente un maximum de densité apparent (dans le verre) un peu au-dessus de zéro.

Les formules empiriques suivantes représentent ces observations :

Volumes relatifs de $Na^2O,SO^3 + n\,Aq.$

$$n = 25 \quad V = 1 + 0,0003599 \cdot t + 0,000001258 \cdot t^2$$
$$50 \quad V = 1 + 0,0002662 \cdot t + 0,000002366 \cdot t^2$$
$$100 \quad V = 1 + 0,0001665 \cdot t + 0,000003466 \cdot t^2$$
$$200 \quad V = 1 + 0,0000817 \cdot t + 0,000004456 \cdot t^2$$
$$400 \quad V = 0,99982 + 0,0000448 \cdot t + 0,000004740 \cdot t^2$$

Densités.

$n = 25 \quad D = 1,24393 - 0,0004478 . t - 0,000001361 . t^2$
$50 \quad D = 1,13350 - 0,0003020 . t - 0,000002533 . t^2$
$100 \quad D = 1,07045 - 0,0001785 . t - 0,000003624 . t^2$
$200 \quad D = 1,03640 - 0,0000855 . t - 0,000004547 . t^2$
$400 \quad D = 1,01870 - 0,0000464 . t - 0,000004774 . t^2$

Coefficient de dilatation.	Valeur à 20 degrés.
$n = 25 \quad \delta = 0,0003599 + 0,000002516 . t$	0,0004102
$50 \quad \delta = 0,0002662 + 0,000004732 . t$	3608
$100 \quad \delta = 0,0001665 + 0,000006932 . t$	3051
$200 \quad \delta = 0,0000817 + 0,000008912 . t$	2599
$400 \quad \delta = 0,0000448 + 0,000009480 . t$	2344

Densités et volumes moléculaires à 20 degrés.

n	D	p	v	$v - 18n$
25	1,23443	592	478,7	28,7
50	1,12645	1042	923,4	23,4
100	1,06545	1942	1819,5	19,5
200	1,03287	3742	3616,6	16,6
400	1,01586	7342	7214,8	14,8

Ce tableau montre qu'il y a toujours contraction par le mélange de l'eau avec une dissolution de sulfate de soude.

Bisulfate de soude.

		Volumes relatifs		Densités	
t	V	observés.	calculés.	observées.	calculées.
	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} O,SO^3 + 25\,Aq.$ Poids, $28^{gr},092$.				
0°	*23,7976	1,00000	1,00000	1,18332	1,18332
9,62	9170	527	521	7711	7719
12,40	9524	676	672	537	541
16,10	*24,0000	876	876	304	304
21,90	0763	1197	1198	6932	6931
27,01	1445	1483	1484	602	600
31,43	* 2040	1733	1733	313	313
33,80	2363	1869	1868	160	159

t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O,SO^3 + 50\,Aq.$ Poids, 23gr,638.				
0°	*21,4877	1,00000	1,00000	1,10007	1,10007
9,62	5616	344	344	1,09630	1,09629
12,40	5850	453	453	511	511
16,10	* 6172	603	603	348	348
21,90	6712	854	852	076	078
27,01	7216	1089	1086	8823	8826
31,43	* 7668	1299	1299	597	597
33,80	7920	1416	1417	471	470
	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O,SO^3 + 100\,Aq.$ Poids, 25gr,088.				
0°	*23,8328	1,00000	1,00000	1,05267	1,05267
9,62	8829	210	214	046	042
12,40	9012	287	289	4965	4964
16,10	* 9276	398	398	850	850
21,90	9739	592	590	647	650
27,01	24,0195	783	781	448	452
31,43	*621	962	962	264	264
33,80	860	1062	1065	160	157
	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O,SO^3 + 200\,Aq.$ Poids, 15gr,970.				
0°	*15,5458	1,00000	1,00000	1,02729	1,02729
9,62	5649	123	127	603	598
12,40	5734	178	180	547	544
16,10	* 5866	262	262	460	460
21,90	6112	421	418	298	302
27,01	6368	585	581	131	135
31,43	* 6613	743	743	1971	1971
33,80	6749	831	837	882	875

Formules empiriques pour $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O,SO^3 + n\,Aq.$

Volumes relatifs.

$$n = 25 \quad V = 1 + 0,0005364\,t + 0,000000475\,.\,t^2$$
$$50 \quad V = 1 + 0,0003338\,.\,t + 0,000002529\,.\,t^2$$
$$100 \quad V = 1 + 0,0001854\,.\,t + 0,000003840\,.\,t^2$$
$$200 \quad V = 1 + 0,0000854\,.\,t + 0,000004805\,.\,t^2$$

Densités.

$$n = 25 \quad D = 1,18332 - 0,0006344\,.\,t - 0,000000252\,.\,t^2$$
$$50 \quad D = 1,10007 - 0,0003680\,.\,t - 0,000002564\,.\,t^2$$
$$100 \quad D = 1,05267 - 0,0001959\,.\,t - 0,000003921\,.\,t^2$$
$$200 \quad D = 1,02729 - 0,0000893\,.\,t - 0,000004833\,.\,t^2$$

	Coefficients de dilatation.	Valeur à 20 degrés.
$n = 25$	$\delta = 0,0005364 + 0,000000950\,.\,t$	0,0005554
50	$\delta = 0,0003338 + 0,000005058\,.\,t$	4349
100	$\delta = 0,0001854 + 0,000007680\,.\,t$	3390
200	$\delta = 0,0000854 + 0,000009610\,.\,t$	2776

La dilatation surpasse de beaucoup soit celle du sulfate de soude, soit celle de l'acide sulfurique pour la même proportion d'eau.

Densités et volumes moléculaires à 20 degrés.

n	D	p	v	$v - 18n$
25	1,17053	570	486,1	36,1
50	1,09168	1020	932,7	32,7
100	1,04718	1920	1830,3	30,3
200	1,02357	3720	3628,0	28,0

Si nous comparons enfin les volumes moléculaires des dissolutions au même titre de sulfate de soude, de bisulfate et d'acide sulfurique, nous trouvons

n	H^2O,SO^3	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O,SO^3$	Na^2O,SO^3
25	487,1	486,1	478,7
50	935,9	932,7	923,4
100	1835,0	1830,3	1819,5
200	3633,6	3628,0	3616,6
400	7232,8	»	7214,8

Le volume moléculaire des dissolutions de bisulfate est toujours supérieur à la moyenne des volumes moléculaires de celles de l'acide sulfurique et du sulfate neutre. Il y a donc toujours dilatation lors du mélange de ces dissolutions.

Toutefois, le volume moléculaire du bisulfate est toujours compris entre ceux de l'acide sulfurique et du sulfate neutre, ce qui n'avait point lieu pour les chaleurs moléculaires. Il en résulte qu'il n'y a pas de relation proportionnelle entre les variations de chaleur moléculaire et de volume moléculaire résultant du mélange de deux dissolutions.

Acide chlorhydrique.

		Volumes relatifs		Densités	
t	V	observés.	calculés.	observées.	calculées.
	HCl + 6,25 Aq.	Poids, 27^{gr},005.			
0°	*23,8898	1,00000	1,00000	1,13040	1,13040
6,99	9645	312	313	2687	2687
13,74	24,0373	617	617	2346	2346
16,68	*0691	750	750	2198	2198
21,41	1201	964	965	1961	1959
26,43	1748	1193	1194	1707	1706
29,64	* 2102	1341	1341	1544	1544
33,36	2512	1513	1512	1355	1356
	HCl + 12,5 Aq.	Poids. 23^{gr}, 147.			
0°	*21,5587	1,00000	1,00000	1,07367	1,07367
6,99	6022	202	204	7151	7149
13,74	6481	415	416	6924	6923
16,68	* 6692	513	513	820	820
21,41	7041	674	675	648	648
26,43	7432	856	855	456	457
29,64	* 7689	975	975	331	331
33,36	8005	1122	1118	176	180

t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
		HCl + 25 Aq. Poids, 24gr,830.			
0°	*23,8874	1,00000	1,00000	1,03946	1,03946
6,99	9158	119	122	823	820
13,74	9514	268	269	668	667
16,68	*9690	342	342	592	592
21,41	24,0002	472	471	457	459
26,43	370	626	625	299	301
29,64	*620	731	731	192	192
33,36	929	860	862	059	057
		HCl + 50 Aq. Poids, 15gr,210.			
0°	*14,9022	1,00000	1,00000	1,02065	1,02065
6,99	115	62	67	2002	1997
13,74	276	170	172	1892	1890
16,68	*365	230	230	831	831
21,41	528	340	339	720	720
26,43	736	479	477	579	581
29,64	*881	576	576	481	481
33,36	15,0065	700	702	356	353
		HCl + 100 Aq. Poids, 19gr,487.			
0°	19,2834	1,00000	0,99987	1,01056	1,01071
3,13	2844	5	1,00001	1051	1057
4,55	2858	10	10	1046	1047
6,50	*2884	26	26	1030	1030
10,94	2977	74	77	981	979
17,18	*3182	180	180	874	874
23,00	3438	313	311	740	743
28,92	3756	478	478	575	575
30,88	3880	542	541	511	512

t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
		HCl + 200 Aq.	**Poids, $20^{gr},493$.**		
0°	20,3849	1,00000	0,99972	1,00530	1,00560
5,18	3850	0	0,99993	530	538
8,85	*3897	24	1,00024	507	507
12,12	3973	61	62	469	468
15,90	4089	118	120	412	410
20,46	*4273	208	208	322	322
24,77	4482	311	310	219	220
29,05	4726	430	429	100	101
32,08	*4918	524	524	006	006

Formules empiriques pour HCl + n Aq.

Volumes relatifs.

$n = 6,25$ $V = 1 + 0,0004460 . t + 0,000000215 . t^2$

$12,5$ $V = 1 + 0,0002800 . t + 0,000001650 . t^2$

25 $V = 1 + 0,0001515 . t + 0,000003209 . t^2$

50 $V = 1 + 0,0000652 . t + 0,000004355 . t^2$

100 $V = 0,99987 + 0,0000284 . t + 0,000004890 . t^2$

200 $V = 0,99972 + 0,0000153 . t + 0,000004884 . t^2$

Densités.

$n = 6,25$ $D = 1,13040 - 0,0005049 . t + 0,000000005 . t^2$

$12,5$ $D = 1,07367 - 0,0003001 . t - 0,000001666 . t^2$

25 $D = 1,03946 - 0,0001580 . t - 0,000003253 . t^2$

50 $D = 1,02065 - 0,0000673 . t - 0,000004378 . t^2$

100 $D = 1,01071 - 0,0000313 . t - 0,000004845 . t^2$

200 $D = 1,00560 - 0,0000173 . t - 0,000004847 . t^2$

	Coefficients de dilatation.	Valeur à 20 degrés.
$n = 6,25$	$\delta = 0,0004460 + 0,000000430 . t$	0,0004546
12,5	$\delta = 0,0002800 + 0,000003301 . t$	3460
25	$\delta = 0,0001515 + 0,000006418 . t$	2799
50	$\delta = 0,0000652 + 0,000008710 . t$	2394
100	$\delta = 0,0000284 + 0,000009780 . t$	2240
200	$\delta = 0,0000153 + 0,000009768 . t$	2107

Densités et volumes moléculaires à 20 degrés.

n	D	p	v	$v - 18n$
6,25	1,12030	149	132,77	20,27
12,50	1,06700	261,5	244,65	19,65
25	1,03500	486,5	469,23	19,23
50	1,01755	936,5	918,75	18,75
100	1,00815	1836,5	1818,42	18,42
200	1,00330	3636,5	3618,23	18,23

Chlorure de sodium.

$NaCl + 12,5 Aq$.

La dilatation, trop forte pour le dilatomètre employé, a dû être suivie dans deux séries d'observations, après avoir chassé un peu de liquide pour la seconde.

Le poids de la dissolution était de 20^{gr},747 pour la première série, pour la seconde on l'avait trouvé de 20^{gr},676 mais on a admis 20^{gr},677 pour établir l'égalité des densités aux mêmes températures dans les deux séries.

	t	V	Volumes relatifs		Densités	
			observés.	calculés.	observées.	calculées.
I.	0°	*17,8564	1,00000	1,00000	1,16188	1,16188
	8,87	9159	333	333	5802	5803
	14,28	9535	544	545	560	559
	19,65	* 9926	763	763	309	309
II.	15,27	17,9002	585	585	512	513
	19,34	9295	750	750	323	324
	25,58	* 9762	1012	1012	024	024
	29,34	18,0049	1173	1174	4841	4839

$NaCl + 25 Aq$.

1re série. Poids, 28^{gr},034.
2e série. Poids, 27^{gr},911.

	t	V	Volumes relatifs observés	Volumes relatifs calculés	Densités observées	Densités calculées
I.	0°	*25,7598	1,00000	1,00000	1,08867	1,08857
	8,72	8224	243	242	603	603
	16,15	8821	475	478	353	349
II.	15,22	* 7514	447	447	382	382
	22,57	8167	702	702	106	108
	27,62	8654	892	893	7905	7904
	28,84	* 8778	941	941	853	853

		Volumes relatifs		Densités	
t	V	observés.	calculés.	observées.	calculées.
		NaCl + 50 Aq.	Poids, $16^{gr},2942$.		
0°	*15,5646	1,00000	1,00000	1,04688	1,04688
8,20	5869	143	145	537	536
14,41	*6094	288	288	387	387
19,25	6302	422	420	248	250
25,45	6604	616	614	047	048
28,35	*6759	715	715	3944	3944
		NaCl = 100 Aq.	Poids, $18^{gr},3284$.		
0°	*17,9007	1,00000	1,00000	1,02389	1,02389
4,00	9059	29	32	360	356
10,75	9220	119	120	268	266
13,80	*9321	175	175	210	210
18,66	9513	283	280	101	103
26,20	*9883	489	489	1891	1891
		NaCl + 200 Aq.	Poids, $26^{gr},083$.		
0°	25,7729	1,00000	0,99983	1,01203	1,01211
4,00	*7754	10	1,00010	193	193
8,60	7847	46	50	157	151
10,75	7923	75	76	127	124
13,80	8041	121	122	081	078
18,66	*8284	215	215	0985	0985
26,20	*8781	408	408	792	792

Ces observations conduisent aux formules empiriques suivantes pour NaCl + n Aq.

Volumes relatifs.

$n = 12,5 \quad V = 1 + 0,0003640 . t + 0,000001237 . t^2$

$25 \quad V = 1 + 0,0002573 . t + 0,090002393 . t^2$

$50 \quad V = 1 + 0,0001457 . t + 0,000003758 . t^2$

$100 \quad V = 1 + 0,0000602 . t + 0,000004825 . t^2$

$200 \quad V = 0,99983 + 0,0000213 . t + 0,000005231 . t^2$

Densités.

$n = 12,5 \quad D = 1,16188 - 0,0004223 . t - 0,000001272 . t^2$
$25 \quad D = 1,08867 - 0,0002818 . t - 0,000002418 . t^2$
$50 \quad D = 1,04688 - 0,0001535 . t - 0,000003842 . t^2$
$100 \quad D = 1,02389 - 0,0000625 . t - 0,000004868 . t^2$
$200 \quad D = 1,01211 - 0,0000254 . t - 0,000005139 . t^2$

	Coefficients de dilatation.	Valeur à 20 degrés.
$n =$ 12,5	$\delta = 0,0003640 + 0,000002474 . t$	0,0004135
25	$\delta = 0,0002573 + 0,000004786 . t$	3530
50	$\delta = 0,0001457 + 0,000007516 . t$	2960
100	$\delta = 0,0000602 + 0,000009650 . t$	2532
200	$\delta = 0,0000213 + 0,000010462 . t$	2305

Densités et volumes moléculaires à 20 degrés.

n	D	p	v	$v - 18n$
12,5	1,15292	283,5	245,47	20,47
25	1,08207	508,5	469,12	19,12
50	1,04227	958,5	918,02	18,02
100	1,02069	1858,5	1817,66	17,66
200	1,00965	3658,5	3617,58	17,58

Il résulte de là, que la dilution d'une dissolution de chlorure de sodium est toujours accompagnée d'une contraction.

Sucre.

t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
	$C^{12}H^{22}O^{11} + 25 Aq.$	Poids, $28^{gr},620$.			
0°	*23,8593	1,00000	1,00000	1,19953	1,19953
5,60	8943	147	149	777	775
9,97	9245	273	275	624	624
16,33	*9723	474	474	388	388
21,72	24,0161	657	657	170	171
25,56	0490	795	795	007	008
29,95	*0885	961	961	1,18812	1,18812
35,42	1401	1177	1180	558	554

t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
		$C^{12}H^{22}O^{11} + 50$ Aq.	Poids, 24gr,142.		
0°	*21,5522	1,00000	1,00000	1,12016	1,12016
7,51	5818	137	139	1863	1860
11,88	6034	238	238	751	750
15,44	*6232	329	329	649	649
19,49	6480	445	443	521	523
25,33	6876	628	627	317	319
30,32	*7253	803	803	124	124
36,86	7789	1052	1060	1,10850	1,10840
		$C^{12}H^{22}O^{11} + 100$ Aq.	Poids, 25gr,392.		
0°	*23,7980	1,00000	1,00000	1,06698	1,06698
5,60	8113	56	61	638	633
9,97	8272	123	127	567	563
16,33	*8583	254	254	428	428
21,72	8913	392	389	281	285
25,56	9180	504	501	163	166
29,95	*9515	645	645	014	014
35,42	9979	840	848	1,05809	1,05799
		$C^{12}H^{22}O^{11} + 200$ Aq.	Poids, 16gr,112.		
0°	*15,5621	1,00000	1,00000	1,03534	1,03534
7,67	5692	45	52	487	480
11,88	5778	101	106	429	424
19,22	*5999	243	243	283	283
25,33	6245	401	398	120	123
30,32	*6482	553	553	1,02964	1,02964
36,86	6840	783	794	729	716

t	V	Volumes relatifs observés.	Volumes relatifs calculés.	Densités observées.	Densités calculées.
	$C^{12}H^{22}O^{11} + 400\,Aq.$ Poids. $25^{gr},765.$				
0°	25,3075	1,00000	0,99985	1,01808	1,01822
5,60	*3096	8	1,00008	799	799
9,97	3188	45	47	762	759
16,33	*3427	139	139	666	666
21,72	3715	253	248	551	556
25,56	3961	350	343	453	459
29,95	*4265	470	470	331	331

D'où l'on déduit les formules empiriques suivantes :

Volumes relatifs de $C^{12}H^{22}O^{11} + n\,Aq.$

$$n = 25 \quad V = 1 + 0,0002536 \,.\, t + 0,000002247 \,.\, t^2$$
$$50 \quad V = 1 + 0,0001594 \,.\, t + 0,000003478 \,.\, t^2$$
$$100 \quad V = 1 + 0,0000838 \,.\, t + 0,000004392 \,.\, t^2$$
$$200 \quad V = 1 + 0,0000295 \,.\, t + 0,000005041 \,.\, t^2$$
$$400 \quad V = 0,99985 + 0,0000132 \,.\, t + 0,000004967 \,.\, t^2$$

Densités.

$$n = 25 \quad D = 1,19953 - 0,0003040 \,.\, t - 0,000002568 \,.\, t^2$$
$$50 \quad D = 1,12016 - 0,0001791 \,.\, t - 0,000003797 \,.\, t^2$$
$$100 \quad D = 1,06698 - 0,0000898 \,.\, t - 0,000004629 \,.\, t^2$$
$$200 \quad D = 1,03534 - 0,0000310 \,.\, t - 0,000005179 \,.\, t^2$$
$$400 \quad D = 1,01822 - 0,0000139 \,.\, t - 0,000005013 \,.\, t^2$$

Coefficients de dilatation.	Valeur à 20 degrés.
$n = 25 \quad \delta = 0,0002536 + 0,000004494 \,.\, t$	0,0003434
$50 \quad \delta = 0,0001594 + 0,000006956 \,.\, t$	2985
$100 \quad \delta = 0,0000838 + 0,000008784 \,.\, t$	2595
$200 \quad \delta = 0,0000295 + 0,000010082 \,.\, t$	2312
$400 \quad \delta = 0,0000132 + 0,000009934 \,.\, t$	2118

Densités et volumes moléculaires à 20 degrés.

n	D	p	v	$v - 18n$
25	1,19242	792	663,0	213,0
50	1,11506	1242	1111,9	211,9
100	1,06333	2142	2010,9	210,9
200	1,03265	3942	3810,8	210,8
400	1,01594	7542	7410,8	210,8

Le sucre cristallisé a pour densité 1,59; son volume moléculaire est donc de 215. Il y a donc contraction très-faible par sa dissolution, et par la dilution des dissolutions concentrées. Mais au delà de 100 molécules d'eau, la contraction produite par la dilution devient insensible.

OBSERVATION GÉNÉRALE.

Tous les auteurs qui ont fait des recherches sur les densités des dissolutions aqueuses ont constaté ce fait général, que leur dilution est toujours accompagnée d'une contraction.

Un autre fait général qui résulte de mes observations par un calcul facile à exécuter, et dont il est inutile de donner ici le détail, c'est que, lorsqu'on mélange de l'eau à une dissolution, le coefficient de dilatation du mélange est supérieur à la moyenne des coefficients de dilatation des deux liquides mélangés (1). Il en résulte que la contraction produite par le mélange diminue, à mesure que ce mélange est opéré à des températures plus élevées.

Les recherches publiées récemment par M. Pfaundler, sur la chaleur spécifique de divers mélanges d'eau et d'acide sulfurique, à des températures de plus en plus élevées, mettent en évidence un fait analogue. L'accroissement de

---

(1) Les dissolutions de sucre, étendues de 100 molécules d'eau ou plus, font exception à cette règle, mais aussi leur dilution ne paraît plus donner lieu à une contraction appréciable.

la chaleur spécifique de ces mélanges, à mesure que la température s'élève, est bien plus rapide que pour l'eau et l'acide sulfurique séparés. Il est très-probable que ce fait est général. Il semble donc que l'on peut conclure de là, qu'à des températures suffisamment élevées, la dilution des dissolutions ne donnerait plus lieu ni à une contraction, ni à une perte de chaleur spécifique.

Note additionnelle.

En déterminant les chaleurs spécifiques de quelques dissolutions salines, j'avais principalement pour but de vérifier, par des expériences plus rigoureuses, un fait singulier qui m'avait paru résulter de mes recherches préliminaires sur les chaleurs dégagées par la dilution ou le mélange de ces dissolutions ([2]).

J'avais remarqué, en effet, que je n'obtenais pas la même somme d'effets thermiques lorsque je mélangeais deux dissolutions concentrées, et que j'ajoutais ensuite de l'eau au mélange, et lorsque je ne mélangeais ces dissolutions qu'après les avoir étendues d'eau, de manière à arriver cependant au même produit final. La différence se reproduisant toujours dans le même sens, dans toutes mes expériences, constituait une anomalie curieuse, digne d'être poursuivie par des recherches plus exactes, en tenant compte des chaleurs spécifiques des dissolutions, ce que je n'avais pu faire alors.

Je crois maintenant que cette discordance n'était en effet due qu'à l'influence de cette cause. Le fait résulte, pour moi, d'une série d'expériences faites avec le plus grand soin sur la réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfate de soude, réaction que j'ai choisie comme l'une de celles qui, dans mes expériences préliminaires, m'avaient présenté cette anomalie de la manière la plus marquée.

([2]) Voyez *Archives*, t. XXXVI, p. 335; 1869.

La comparaison des effets thermiques produits, suivant que la dilution précède ou suit le mélange de deux liquides, exige la connaissance d'un grand nombre de données.

Outre les chaleurs spécifiques des dissolutions d'acide chlorhydrique et de sulfate de soude, dont la valeur a été donnée dans la première partie de ce Mémoire, j'ai dû déterminer celles du mélange de ces dissolutions; j'ai obtenu les résultats suivants :

	Chaleur spécifique.	Chaleur moléculaire.
$Na^2O, SO^3 + H^2Cl^2 +$ 50 Aq.	0,8325	928
+ 100 Aq.	0,9005	1814
+ 200 Aq.	0,9443	3602
+ 400 Aq.	0,9703	7195
+ 800 Aq.	0,9846	14391

J'ai dû mesurer ensuite les effets thermiques produits, soit par la dilution de ces dissolutions, soit par leur mélange. Les résultats, déduits de la moyenne d'un grand nombre d'expériences, ont été les suivants :

		Calories.
(H^2Cl^2 + 25 Aq.)	+ 75 Aq.	= + 1340
	+ 175 Aq.	= + 1606
	+ 375 Aq.	= + 1744
(Na^2O, SO^3 + 75 Aq.)	+ 25 Aq.	= − 262
	+ 125 Aq.	= − 733
	+ 325 Aq.	= − 1011
($Na^2O, SO^3 + H^2Cl^2$ + 100 Aq.)	+ 100 Aq.	= + 78
	+ 300 Aq.	= + 308
	+ 700 Aq.	= + 664
(H^2Cl^2 + 25 Aq.) + (Na^2O, SO^3 + 75 Aq.)		= − 2730
(H^2Cl^2 + 100 Aq.) + (Na^2O, SO^3 + 100 Aq.)		= − 3692
(H^2Cl^2 + 200 Aq.) + (Na^2O, SO^3 + 200 Aq.)		= − 3270
(H^2Cl^2 + 400 Aq.) + (Na^2O, SO^3 + 400 Aq.)		= − 2747

Les expériences ont été faites à des températures variant de 14 à 17 degrés, mais les résultats sont ramenés par le

calcul à une température moyenne de 16 degrés. La nécessité de cette correction, fondée sur la différence de chaleur spécifique des dissolutions et de leur mélange, a été signalée pour la première fois par M. Person [1], qui a donné en même temps la formule par laquelle on peut la calculer. Du reste, le calcul de cette correction est beaucoup plus simple quand on a déjà calculé les chaleurs moléculaires des dissolutions dont en opère le mélange. Ainsi, je suppose qu'il s'agisse de déterminer l'effet thermique produit par le mélange d'un équivalent d'acide chlorhydrique étendu de 400 équivalents d'eau, avec un équivalent de sulfate de soude également étendu de 400 équivalents d'eau : nous aurons

Chaleur moléculaire de l'acide chlorhydrique.....	7145
Chaleur moléculaire du sulfate de soude........	7193
Somme........	14338
Chaleur moléculaire du mélange...............	14391
Différence...........	+ 53

La chaleur moléculaire du mélange surpassant de 53 calories celle des deux dissolutions séparées, pour chaque degré d'élévation de la température de ces dissolutions, au moment où on les mélange, l'effet thermique s'accroîtra de — 53 cal. Cet exemple montre l'importance de cette correction, même pour des expériences faites à des températures peu différentes les unes des autres.

Appliquons maintenant les données précédentes à la solution de la question que nous nous sommes posée, savoir s'il y a une différence dans la somme des effets thermiques produits par le mélange et la dilution de deux dissolutions, suivant que la dilution précède ou suit ce mélange. Nous établirons pour cela la comparaison suivante :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 459.

$(Na^2O,SO^3+75\,Aq)+25\,Aq$..	-262	$(Na^2O,SO^3+75\,Aq)+(H^2Cl^2+25\,Aq)$..	-2730
$(H^2Cl^2+25\,Aq)+75\,Aq$..	$+1340$	$(Na^2O,SO^3+H^2Cl^2+100\,Aq)+100\,Aq$..	$+78$
Mélange......	-3692		
Somme.......	-2614		-2652
$(Na^2O,SO^3+75\,Aq)+125\,Aq$..	-733	$(Na^2O,SO^3+75\,Aq)+(H^2Cl^2+25\,Aq)$...	-2730
$H^2Cl^2+25\,Aq)+175\,Aq$..	$+1606$	$(Na^2O,SO^3+H^2Cl^2+100\,Aq)+300\,Aq$..	$+308$
Mélange.....	-3270		
Somme......	-2397		-2422
$(Na^2O,SO^3+75\,Aq)+325\,Aq$..	-1011	$(Na^2O,SO^3+75\,Aq)+(H^2Cl^2+25\,Aq)$....	-2730
$(H^2Cl^2+25\,Aq)+375\,Aq$..	$+1744$	$(Na^2O,SO^3+H^2Cl^2+100\,Aq)+700\,Aq$..	$+664$
Mélange.....	-2747		
Somme......	-2014		-2066

Les différences des résultats obtenus dans les deux séries sont entièrement négligeables et rentrent complétement dans la limite des erreurs probables. Il me suffira, en effet, de remarquer que la différence de 54 calories entre les résultats des deux dernières observations, portant sur une dissolution dont le poids moléculaire est de 14615, correspond à une différence de température de 0°, 004 à répartir sur les déterminations des chaleurs dégagées dans cinq réactions différentes.

Je crois donc pouvoir conclure de là, que l'état de combinaison des sels contenus dans une dissolution est invariable, et que cet état se produit immédiatement et définitivement au moment même où se fait le mélange ou la dilution. Cette conclusion, du reste, est corroborée par le fait, que j'ai signalé au commencement de ce Mémoire, de l'invariabilité du volume d'une dissolution comparé immédiatement après sa préparation ou après plusieurs jours, et par cette autre observation, que j'ai faite dans toutes mes expériences, que l'équilibre de température, après que l'on a mélangé deux dissolutions, s'établit aussi rapidement que lorsqu'on mélange deux masses d'eau à des températures différentes.

NOTE SUR LA CONSTITUTION DU LAIT ET DU SANG;

PAR M. DUMAS,
Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences.

Lu à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève,
le 4 juin 1871.

Pendant les années les plus pénibles de la première Révolution française, l'ancienne Académie des Sciences de Paris ayant été supprimée, ses membres n'en continuèrent pas moins leur concours patriotique aux travaux réclamés par les besoins nouveaux du pays. L'histoire leur en a tenu compte. Elle associe les noms des principaux d'entre eux à ceux des Administrateurs et des Généraux illustres qui firent respecter alors l'intégrité du sol français.

Les rédacteurs des *Annales de Chimie,* qui avaient été obligés de suspendre leur publication sous la Terreur, eurent en la reprenant l'heureuse inspiration de réunir en deux volumes tous les Mémoires ou Rapports dont les Académiciens avaient été chargés. On apprécie d'un coup d'œil, en les parcourant, l'importance des questions qui leur furent adressées, l'insuffisance des moyens dont ils disposaient en ces temps troublés et le mérite des solutions pratiques qu'ils offrirent au pays, comme fruit de leurs études antérieures ou de leurs expériences improvisées.

Le salpêtre, la poudre, l'acier, les armes blanches, le bronze, les canons, la potasse, la soude, les savons, le papier, les assignats et beaucoup d'autres objets intéressant la défense du pays, le travail de ses manufactures et les besoins de la vie furent l'occasion de travaux et de découvertes dont les ateliers n'ont pas oublié la tradition.

Le siége de Paris par l'armée prussienne ne devait pas se prolonger assez longtemps, disait-on, pour soulever des

questions du même ordre, et cependant il a fallu, comme au temps de nos pères, rechercher les terres salpétrées, produire de la poudre, fabriquer de l'acier et le mettre en œuvre, trouver du bronze et fondre des canons; nous aussi, nous avons manqué de papier et d'un grand nombre d'autres objets usuels.

Des études considérables, quoique rapides, ont été accomplies, et il sera utile autant que juste de n'en pas laisser perdre le souvenir. Je me suis occupé à réunir les matériaux de cette publication, et je l'effectuerai dès que les circonstances le permettront.

Parmi les privations que nos pères n'avaient pas connues, du moins dans leur plus cruelle intensité, celles qui ont causé les souffrances les plus décisives à la population actuelle, se rapportent : à l'absence de combustible, qu'un hiver exceptionnellement rigoureux rendait intolérable et meurtrière; à la pénurie de lait et d'œufs, cause certaine du décès prématuré d'un grand nombre de jeunes enfants; à l'épuisement enfin de l'approvisionnement en blé, en farine et en viande, qui, rendant la capitulation de Paris inévitable, en a marqué le jour précis.

Trois questions qui occupent l'esprit de tout homme curieux de prévoir l'avenir de la science ont donc été sans cesse présentes à la méditation des savants enfermés dans Paris, non comme rêves lointains dans lesquels l'imagination se complaît et se joue, mais comme prières désespérées d'un peuple aux abois :

1° Obtenir de la chaleur pratique sans combustible;

2° Reconstituer sans le concours de la vie des aliments avec des matières minérales;

3° Avec des matières organiques non-alimentaires, reproduire du moins les aliments essentiels de l'homme.

L'homme qui se chauffe avec un combustible, fourni soit par la végétation actuelle, soit par des restes de l'ancienne végétation du globe; qui se nourrit avec des produits re-

tirés des plantes ou des animaux, et qui, sous ces deux rapports, demande tout à la vie, pouvait-il se passer de la vie pour obtenir son combustible et ses aliments ? Les forces seules de la science lui suffisaient-elles pour s'assurer, dans cette urgence, au moyen des forces de la nature brute, les satisfactions qu'il ne pouvait plus demander aux forces de la nature vivante ?

Telle était la question. Posée en plaine paix, au sein de l'abondance, elle eût obtenu peut-être plus d'une réponse affirmative. Les progrès des sciences physiques ont été si éclatants ! On est si disposé à s'exagérer leur pouvoir ! L'électricité ouvre des perspectives si séduisantes ! La synthèse a produit tant de merveilles entre les mains des chimistes !

Si l'échéance n'eût pas été si prochaine ; que la question eût été soulevée comme thèse philosophique, et qu'on eût dit aux physiciens et aux chimistes : « N'est-ce pas que vous sauriez bien, s'il le fallait, fournir à l'homme la chaleur et les aliments sans recourir aux plantes ou aux animaux ? » combien sans dire *oui*, eussent répondu par un de ces sourires qui ne disent pas *non !*

Dans une crise, où il s'agissait de réaliser sur l'heure ce qu'on aurait laissé espérer, on se montra plus réservé ; les solutions radicales furent ajournées, et il ne fut question ni de chauffer Paris sans combustible, ni de le nourrir sans aliments organiques.

Mais, du moins, ne pouvait-on pas convertir en aliments des matières organiques habituellement dédaignées et remplacer, par d'habiles combinaisons de matériaux communs encore, des produits naturels qu'on ne pouvait plus se procurer ?

Mon dessein n'est pas de rappeler, quelles viandes furent servies sur les tables ; quelles ressources on fut conduit à demander au sang et aux débris des abattoirs ordinairement délaissés : aux os, aux pieds et même à la peau des bestiaux

abattus. Je ne veux pas examiner davantage comment furent remplacés le beurre et le saindoux bientôt épuisés. Parmi les industries improvisées, les unes ont disparu avec les circonstances qui les faisaient naître, les autres ont laissé d'utiles enseignements.

Je veux traiter seulement une question spéciale, dont la solution engageait certains principes qu'il me paraît important de sauvegarder. Ne pouvait-on pas venir en aide aux souffrances des nouveau-nés, en remplaçant le lait, qu'on n'avait pas, par quelque émulsion sucrée ? Il ne s'agissait plus, en ce cas de chimie créatrice, mais de chimie culinaire. Aussi, les recettes n'ont-elles pas manqué, reproduisant toutes un liquide albumineux, du sucre et un corps gras émulsionné.

A titre de succédané provisoire, ce lait factice méritait d'être accueilli; mais, on trouvait quelquefois, dans les auteurs de ces propositions, une telle conviction, qu'on était bien forcé de redouter pour l'avenir les effets de leur bonne foi. Celle-ci était de nature à faire de trop nombreux prosélytes, au grand dommage des nourrissons et au grand profit des trafiquants de lait. Comment ces derniers eussent-ils gardé le moindre scrupule, lorsqu'on leur apprenait à fabriquer une émulsion, qu'ils voyaient recommandée aux consommateurs et aux mères elles-mêmes, comme l'équivalent réel du lait?

Les services rendus pendant le siége par le lait concentré ont été trop sérieux pour qu'on ait besoin d'excuse dans le pays qui le produit, si l'on insiste sur la préférence toujours due au lait naturel, ainsi que sur les caractères qui ne permettent pas jusqu'ici de confondre, avec le produit véritablement sécrété, un liquide laiteux artificiel, quel qu'il soit.

Le lait naturel constitue un liquide renfermant des sels, du sucre, du caséum en dissolution et des globules gras en suspension. Examinons, d'abord, si l'on peut imiter ces

globules gras, en divisant ou émulsionnant une matière huileuse ou grasse dans un liquide visqueux.

Je crois avoir établi expérimentalement le contraire, il y a quelques années, en faisant voir que les globules de la matière grasse du lait sont défendus contre certaines réactions physiques ou chimiques par une véritable enveloppe membraneuse. Admise par les uns, contestée par d'autres, l'existence de cette membrane me paraissant, quant à moi, réelle et démontrée, il ne pouvait pas être question, à mon avis de confondre une émulsion factice à globules gras, nus, avec le lait des mamelles, offrant des globules gras enveloppés d'une membrane, véritables cellules libres, remplies de beurre, analogues aux cellules soudées du tissu adipeux.

On prouve l'existence de la membrane par deux expériences chimiques.

La première repose sur la propriété que l'éther sulfurique possède de dissoudre les matières grasses et de ramasser celles qui sont en suspension dans les liquides, pourvu qu'elles y soient libres. Or, si, après avoir agité dans un tube, du lait frais et de l'éther, on les abandonne au repos, l'éther surnage, sans avoir rien dissous, et le lait reprend sa place au-dessous de lui, sans avoir rien perdu de son apparence, ou rien cédé de sa matière butyreuse.

Soumis d'avance à l'action de l'acide acétique, qui est propre à dissoudre l'enveloppe de ses globules gras, le lait, agité avec l'éther, perd au contraire son opacité et cède son beurre à ce liquide, dans lequel on le retrouve.

Une épreuve inverse conduit aux mêmes conclusions. Un sel neutre, tel que le sel marin ou le sulfate de soude, ajouté au lait, permet de le filtrer et de retenir sur le filtre les globules butyreux, tandis que la sérosité s'écoule parfaitement limpide et claire. Si l'on continue les lavages avec de l'eau salée, on peut débarrasser ces globules de tous les produits solubles du sérum.

Or, si le beurre était formé de simples globules gras, il ne resterait alors avec eux aucune trace de matière albumineuse ou caséeuse. Mais, quelque soin qu'on mette à prolonger les lavages, on retrouve toujours avec la matière grasse une proportion telle de substance albuminoïde, qu'on ne peut mettre en doute qu'elle y soit demeurée sous la forme de ces enveloppes ou cellules qui constituent les globules de beurre.

Le microscope, d'ailleurs, met en évidence la constitution des globules du beurre et y décèle la présence constante de ces enveloppes. Il suffit d'écraser, par exemple, les globules du lait au moyen du compresseur, pour se convaincre qu'après l'épanchement de la matière grasse, la cellule butyrique n'en a pas moins conservé sa formè et son contour, attestant ainsi que le contenant et le contenu ont chacun leur existence distincte.

Par ces motifs et par beaucoup d'autres encore, — car aucun chimiste consciencieux ne pourrait affirmer que l'analyse du lait ait fait connaître tous les produits de nature à intéresser le physiologiste que cet aliment contient, — nous devons renoncer, quant à présent, à la prétention de faire du lait, et surtout nous abstenir d'assimiler à ce produit des émulsions quelconques.

Du reste, on ne saurait mettre trop de réserve quand il s'agit de prononcer sur l'identité de deux produits, l'un naturel, l'autre factice, s'ils ne sont pas cristallisables ou volatils, c'est-à-dire définis : nous ne pouvons jamais affirmer que nous ayons reproduit une eau minérale ou l'eau de mer, par exemple.

Qu'il soit question de fumier pour les plantes ou d'aliments pour l'homme et les animaux, la même réserve n'est-elle pas commandée, à plus forte raison?

Ces mélanges naturels indéfinis contiennent des substances que l'analyse la plus grossière découvre ; d'autres, moins caractérisées ou plus rares, qu'une chimie délicate y

fait seule connaître; d'autres enfin, et les plus essentielles peut-être, qui nous échappent encore, soit qu'elles existent en proportions infiniment faibles, soit qu'elles appartiennent à des corps qui n'ont pas été distingués jusqu'ici des autres espèces chimiques.

Il est donc toujours prudent de s'abstenir de prononcer sur l'identité de ces mélanges indéfinis employés à l'entretien de la vie, où les moindres traces de matière et les plus insignifiantes peuvent se montrer non-seulement efficaces, mais encore indispensables. A mesure que la science étend son domaine, on est même sûr de voir se multiplier les démonstrations de l'opportunité de cette réserve.

Parmi les beaux travaux exécutés en France par les continuateurs de l'œuvre qui a rempli la vie de l'illustre Théodore de Saussure, on placera toujours aux premiers rangs la thèse importante de M. Raulin sur la végétation de l'*Aspergillus niger*. Toutes les conditions de la vie de cette Mucédinée ont été si bien définies par l'auteur, qu'on peut, dans un sol composé artificiellement d'espèces chimiques définies, la cultiver avec précision, comme s'il s'agissait de la formation d'un composé, et qu'une fois le terrain semé, on peut suivre la transformation ou l'emploi de chacun des éléments dont elle a besoin pour vivre, ainsi que s'il s'agissait du développement d'une équation ordinaire.

Eh bien! qui aurait prévu que l'*Aspergillus niger*, qu'on voit apparaître sur une tranche de citron exposée à l'air, par exemple, avait besoin, pour la plénitude de son existence, de traces d'*oxyde de zinc*? Comment douter, dès lors que, s'il s'agit de végétaux plus élevés et surtout d'animaux, outre leurs aliments grossièrement appréciables, il leur faut aussi des traces de bien d'autres aliments plus finement utilisés, mais non moins nécessaires?

On a souvent comparé le lait aux œufs sous le rapport chimique ainsi que sous le rapport physiologique. Ils ont également pour mission de fournir au jeune animal la

nourriture du premier âge, et ils ont comme caractère commun d'offrir réunies une matière grasse, une substance albuminoïde, une matière sucrée ou féculente et des sels.

Mais l'œuf possède une vitalité, une organisation que la chimie ne met pas en évidence, et que l'anatomie la plus minutieuse serait impuissante à déceler. Dans cette enceinte, où ils été, pour la première fois, décrits, il y a cinquante ans, par le Dr Prévost et moi, on a le droit de dire : « Si la fécondation n'avait pas rendu manifeste, par les phénomènes rapides de segmentation qui s'y accomplissent, que la masse du jaune d'un œuf est douée de vie et qu'elle obéit à l'impulsion du germe vivant qui s'en empare, nous en serions encore à ignorer que le jaune de l'œuf n'est pas une simple émulsion de matière grasse inerte. »

Le lait n'est-il pas dans le même cas ? On est disposé à le croire, quand on voit que le jaune d'œuf et le lait ont la même destination, la même configuration, et que, si le jaune obéit à l'action du germe qui s'en nourrit, le lait, de son coté, se montre prêt à recevoir et à nourrir les germes de plus d'un genre, qui, l'ayant atteint, se développent et vivent à ses dépens.

Le pouvoir de synthèse de la chimie organique en particulier et celui de la chimie en général ont donc leurs limites. Le siége de Paris aura bien prouvé que nous n'avons aucune prétention à faire du pain ou de la viande de toutes pièces, et que nous devons laisser encore aux nourrices la mission de produire le lait. Si quelques illusions avaient pu se glisser à ce sujet dans l'esprit de personnes mal informées de l'état vrai de la science, elles tiennent au jeu de mot dangereux auquel se prêtent les expressions *chimie organique, substances organiques*, appliquées indifféremment aux composés définis, comme l'alcool ou l'acide citrique, qui sont impropres à la vie, et aux tissus indéfinis, siége de la vie.

Les premiers, étrangers à la vie, véritables espèces chi-

miques, sont les seuls que la synthèse ait reproduits. Les seconds, qui ne peuvent se former que sous l'impression d'un germe vivant, et qui reçoivent, conservent et transportent les forces de la vie, ne sont pas des espèces définies : la synthèse des laboratoires ne les atteint pas. La seule synthèse qui ait été jusqu'ici observée pour les matériaux chimiques constituant les tissus vivants est celle que déterminent la présence et l'impulsion d'un germe vivant lui-même.

Toutes les synthèses chimiques, d'ailleurs si dignes d'intérêt, qu'on a signalées comme reproduisant des matières organiques n'ont donc en réalité reproduit que des matières impropres à la vie, c'est-à-dire minérales. De toute matière vivante ou ayant vécu, il faut donc, en toute bonne foi, dire encore, soit qu'on parle en chimiste, soit qu'on parle en physiologiste, ce qu'on en disait jadis : *Omne vivum ex ovo.*

Relativement à la constitution du lait, on s'est quelquefois servi des phénomènes que présente la séparation du beurre comme moyen, tantôt de démontrer, tantôt de combattre l'existence des membranes qui enveloppent les globules butyreux. Je ne puis considérer ces phénomènes comme ayant aucune valeur à ce sujet, quant à présent.

On a dit, par exemple, que la séparation du beurre résultait de la formation de l'acide lactique provenant de l'action de l'air favorisée par le barattage. Des expériences nombreuses, effectuées dans mon laboratoire sur une échelle pratique, ont démontré que le beurre se sépare aussi promptement, et au moins aussi abondamment, d'un lait qui a reçu une forte addition de bicarbonate de soude que d'un lait naturel. La réaction alcaline du premier, qui se maintient pendant l'opération et après son terme, n'influe ni sur sa durée ni sur son rendement. La proportion de beurre semble en avoir été augmentée, bien loin de s'en trouver réduite.

La formation de l'acide lactique n'est donc pas nécessaire

à la séparation du beurre, qui me paraît due à des causes purement mécaniques. Tel est du moins le sentiment qu'on éprouve lorsqu'on examine au microscope le lait soumis au barattage pendant que l'opération s'accomplit. Les premières gouttes d'essai n'offrent rien de particulier; les globules de beurre conservent leurs formes, leurs dimensions et leur aspect. Bientôt on voit apparaître des îles irrégulières butyreuses, au milieu de globules restés inaltérés. Ces îles de beurre s'accroissent en nombre et en dimensions à mesure que l'opération avance. Elles font boule de neige, se soudant entre elles et s'agglomérant de manière à constituer enfin la masse de beurre, but de l'opération.

L'agglomération des globules butyreux en un bloc de de beurre serait une véritable regélation, s'il n'y avait pas de membrane autour d'eux. L'existence de celle-ci oblige d'admettre qu'elle doit se rompre, et que tel est le but des chocs répétés qu'on fait subir au liquide pour que le beurre épanché puisse se souder aux parcelles ou aux agglomérations grasses qui se rencontrent sur son chemin.

S'il est vrai que la séparation du beurre soit un phénomène purement mécanique, il ne l'est pas moins, — j'en donnerai plus tard la preuve, — que la chimie peut donner des règles pour rendre cette opération plus prompte, plus efficace et pour en faire sortir un beurre mieux épuré et moins altérable.

Je termine cette Communication par quelques détails sur une autre nature de phénomènes, vers lesquels la situation hygiénique des habitants de Paris assiégé tournait trop naturellement la pensée. Que se passait-il dans les tissus de cette population privée de légumes frais, de fruits, de laitage, de poisson, de viande fraîche? Quels changements le sang éprouvait-il sous l'influence de ce régime et comment devaient-ils se manifester?

Il y a quelques années, j'avais préparé des expériences ayant pour objet de reconnaître s'il s'effectue entre les li-

quides intérieurs que les globules du sang renferment et les liquides du sérum, des échanges par endosmose et exosmose. Si ces échanges étaient faciles, prompts, on pouvait en constater l'existence. Les démontrer, c'était reconnaître par quelles voies la constitution du sang peut être altérée ou viciée, rétablie ou régénérée.

Je n'ai jamais terminé ces expériences, mais je me suis souvent appuyé des vues qui me dirigeaient pour faire comprendre à mes auditeurs, dans mes cours de la Faculté de Médecine, comment certaines altérations du sang pouvaient être interprétées.

Il faut expliquer peut-être ce qui m'avait arrêté.

Rien n'est moins facile que de comparer le sérum et les globules d'un sang normal avec le sérum et les globules du même sang modifié par l'intervention d'une substance capable de changer le sens ou l'intensité des pouvoirs d'endosmose et d'exosmose entre les globules et le sérum.

Dans le sang d'un animal vivant, les globules suspendus dans le liquide peuvent absorber ou perdre quelques-uns de leurs éléments, si l'on vient à changer la constitution du sérum : mais combien de temps durera le phénomène? Si la substance ajoutée gêne, elle sera éliminée ; de leur côté, les veines absorberont des liquides destinés à rétablir l'équilibre, et l'expérience sera bientôt tellement altérée, que les petites différence qu'il s'agissait de mesurer disparaîtront, évanouies devant de grosses complications.

Au contraire, vient-on à retirer le sang du corps de l'animal et à le partager en deux parties bien équilibrées, l'une destinée à servir de terme de comparaison, l'autre destinée à recevoir les substances modificatrices du pouvoir d'endosmose, la coagulation et ce que j'ai appelé l'*asphyxie* ou la *mort des globules* ôteront bientôt tout espoir d'arriver à des résultats certains.

Il fallait donc s'opposer à la coagulation du sang et remplacer le jeu du cœur, ainsi que le jeu du poumon, c'est-

à-dire tenir le sang en mouvement et l'offrir très-divisé à l'action de l'oxygène ou de l'air. J'ai disposé un appareil qui satisfait à ces conditions et qui permettra de reconnaître comment agissent l'alcool, les sels neutres de soude ou de potasse, le sucre, etc., ajoutés au sérum, et comment les liquides intérieurs contenus dans les globules peuvent se modifier sous leur influence en quantité et en nature.

Pendant que je poursuivais ces vues, préoccupé de l'invasion évidente du scorbut dans l'état général de la santé des habitants de Paris, vers la fin du siége, et que je cherchais à suppléer par des moyens encore applicables à l'absence de tout légume frais et de tout fruit dans leur régime habituel, un médecin étranger, le Dr J. Sinclair, m'écrivait qu'en poursuivant les idées qu'il m'avait entendu professer à ce sujet, il avait été conduit à y chercher l'explication des premiers symptômes de l'alcoolisme, qu'il désigne sous le nom de *dypsomanie*.

De même que le scorbut aurait pour cause première un appauvrissement du sérum en sels de potasse et une surcharge en sels de soude qui favorise l'exosmose de la potasse des globules, et par suite leur destruction, de même l'alcoolisme aurait pour point de départ la présence de l'alcool dans le sérum du sang et ses effets sur les globules.

L'alcool ajouté au sérum détermine un mouvement d'exosmose de l'intérieur des globules au sérum. Les globules perdent une partie de leurs liquides constitutifs, et cette altération, qui en amène d'autres, se reproduit sans doute dans les cellules des divers tissus que viennent baigner des liquides alcoolisés.

Ce que j'ai l'intention de constater aujourd'hui, c'est que dans le sang en particulier et dans tout organisme vivant, de constitution analogue, c'est-à-dire renfermant des cellules ou utricules remplies d'un liquide et nageant dans un

autre liquide, ou baignées par lui, il suffit d'altérer même faiblement la composition chimique du liquide extérieur, pour que celle du liquide intérieur se modifie par endosmose ou exosmose.

Dès qu'il me sera permis de prendre possession de mon laboratoire, — si je dois jamais le retrouver, — je me propose de poursuivre le développement et l'application de ce principe, soit pour mettre en évidence les effets produits par l'action du sel marin, de l'alcool, etc., sur le sang, soit pour montrer combien est rapide celle de quelques agents dont j'ai déjà examiné l'action sur la constitution des globules.

En attendant, j'ai cédé au désir de votre éminent Président (1), et je dépose sur le bureau l'exposé de ces études que le temps pourra faire fructifier soit dans mes mains, soit dans des mains plus habiles. C'est un hommage que ma vieillesse aime à rendre à cette Société bienveillante, qui, après avoir guidé ma jeunesse et mes premiers pas dans la carrière, m'offre pour la seconde fois, à un demi-siècle de distance, dans des circonstances douloureuses pour mon pays, l'asile de son amicale hospitalité.

DOSAGE DU SILICIUM DANS LA FONTE, LE FER ET L'ACIER, PAR LA VOIE SÈCHE;

Par M. BOUSSINGAULT.

L'acier renferme généralement du silicium, c'est un fait constaté depuis bien des années (2), mais que le métalloïde y exerce une influence favorable ainsi qu'on l'a prétendu récemment, c'est ce qui est fort douteux; il est cer-

(1) M. Henri de Saussure.

(2) Boussingault : *Sur la combinaison du silicium avec le platine. — Sur la présence du silicium dans l'acier.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, année 1818.)

tain que les aciers les plus estimés n'en contiennent que de très-faibles proportions, et il y a tout lieu de présumer que, comme le soufre, comme le phosphore, le silicium est plutôt nuisible qu'utile dans l'aciération. Au reste, c'est là une question que l'analyse doit résoudre définitivement. A ce point de vue, une étude sur les moyens de doser rigoureusement le silicium combiné au fer offre un certain intérêt.

Le procédé le plus usité pour doser le silicium dans la fonte, le fer et l'acier consiste à attaquer par l'acide chlorhydrique en faisant intervenir l'acide nitrique ou le chlorate de potasse pour suroxyder le métal. La dissolution acide évaporée à siccité, le résidu, chauffé modérément, est repris par l'acide chlorhydrique faible, qui ne dissout plus la silice.

Dans un procédé que j'ai vu employer par M. Damour dans mon laboratoire, la fonte est oxydée par l'acide nitrique; le silicium, le carbone combiné, le graphite sont brûlés. Le résidu provenant de l'évaporation de la dissolution nitrique est chauffé au rouge naissant et repris par de l'acide sulfurique étendu, et cette dissolution mise à évaporer et concentrée jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches. On étend d'eau, et l'on reçoit sur un filtre la silice devenue insoluble.

Je me bornerai à mentionner le dosage du silicium uni au fer, en faisant intervenir l'iode ou le brome comme dissolvant du métal : le procédé est tellement long et compliqué, que je doute qu'il puisse donner des résultats acceptables; du moins l'ai-je essayé sans succès.

Lorsque dans le traitement d'une fonte suffisamment riche en silicium, on arrive à recueillir quelques centigrammes de silice, l'attaque par les acides conduit à un dosage satisfaisant; mais il n'en est pas ainsi quand le poids de la silice recueillie ne dépasse pas quelques milligrammes; on doit alors se demander si cette silice provient bien réellement du silicium engagé dans le métal, si elle n'a pas été apportée par l'acide employé comme dissolvant ou fourni par

les vases dans lesquels on fait réagir cet acide. Pour le point de doctrine que j'avais à discuter, à savoir si d'infimes proportions de silicium accompagnent le carbone dans les aciers fins, je ne pouvais donc pas songer à faire usage de la voie humide; j'ai donné la préférence à la voie sèche.

L'acier est soumis successivement à l'action de deux gaz, à la température rouge : l'air atmosphérique, pour brûler le fer, le carbone et le silicium; le gaz chlorhydrique sec, pour transformer et enlever le métal à l'état de chlorure. L'opération comporte par conséquent deux phases. Quand on veut oxyder et chlorurer simultanément en faisant passer sur de l'acier chauffé au rouge un courant de gaz chlorhydrique mêlé à de l'air, on ne retire jamais toute la silice correspondante au silicium contenu, et fréquemment on n'en retire pas du tout. Cela tient à ce que la chloruration du fer est beaucoup plus rapide que l'oxydation, et à ce que le silicium uni au fer passe à l'état de chlorure lorsque le gaz chlorhydrique l'atteint avant qu'il ait été oxydé.

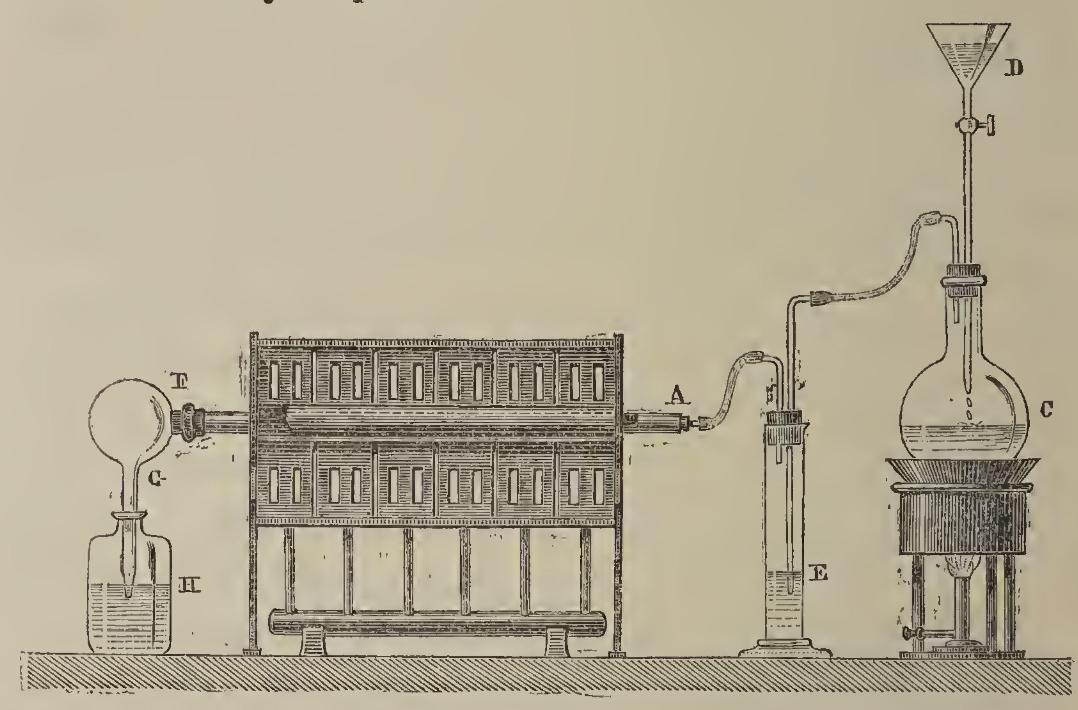
Je décrirai maintenant le procédé que j'ai adopté pour doser le silicium dans le fer et dans l'acier.

OXYDATION.

Le métal en limailles, ou en minces copeaux obtenus par une mèche ou par la raboteuse, est placé dans une nacelle de platine, que l'on porte sous la moufle d'un fourneau d'essayeur; la combustion a lieu à la température de la compellation; en deux ou trois heures le fer passe à l'état d'oxyde des battitures; c'est une opération assez longue, mais qui ne demande aucune surveillance; sous une moufle l'on peut opérer plusieurs oxydations à la fois. L'oxyde des battitures étant $4\,FeO, Fe^2O^3$, 1 de métal devrait prendre 33 d'oxygène. L'augmentation de poids est ordinairement, pour 1 gramme, de 35 à 36, parce qu'il y a production d'une certaine quantité de sesquioxyde.

CHLORURATION.

Pour dégager la silice de l'oxyde de fer, la nacelle est portée dans un tube de platine posé sur une grille à gaz. La matière est alors soumise à un courant lent et continu de gaz chlorhydrique sec.



L'appareil consiste en un tube de platine communiquant par l'extrémité A avec un générateur de gaz chlorhydrique formé d'un ballon C posé sur un bain de sable, et contenant des fragments de sel marin fondu, sur lesquels on fait tomber peu à peu de l'acide sulfurique concentré au moyen de l'entonnoir à robinet D. Le gaz chlorhydrique, en partant du ballon C, traverse une couche d'acide sulfurique contenu dans l'éprouvette E avant de pénétrer dans le tube de platine maintenu au rouge. A l'extrémité F du tube en platine est adapté, au moyen d'un manchon en caoutchouc, un ballon dont une des tubulures effilée G plonge de quelques millimètres dans l'eau que contient le flacon H. Le dégagement de gaz chlorhydrique est régularisé par des additions successives d'acide sulfurique tombant goutte à goutte de l'entonnoir D, et en chauffant ou laissant refroidir le ballon C.

Le chlorure de fer formé est volatilisé vers F, et comme le tube de platine n'est chauffé que dans la zone occupée par la nacelle contenant l'oxyde, le chlorure se condense dans la partie non échauffée. En regardant à travers le ballon G, on voit ce qui se passe dans la portion du tube éclairée par l'incandescence. On aperçoit d'abord les vapeurs du chlorure; la lumière diminue à mesure qu'elles deviennent plus denses; un réseau d'aiguilles finit par l'intercepter complétement; il peut même y avoir obstruction, que l'on fait cesser en chauffant le tube de manière à faire passer le chlorure dans le ballon C, où il est dissous par l'eau du flacon H.

Lorsque l'on juge l'opération terminée, on retire la nacelle, quitte à la replacer dans le tube si l'on apercevait quelques points d'oxyde qui aurait échappé à la chloruration.

La silice restée dans la nacelle est parfaitement blanche, extrêmement divisée et ayant généralement la forme qu'avait l'oxyde retiré de la moufle; si cette silice, par exemple, vient d'un fil de fer roulé en spirale, la silice représentera cette spirale; dans cet état de ténuité, on ne saurait mieux la comparer qu'au linéament de cendre laissé par un fil de lin après une combustion accomplie dans une atmosphère absolument calme; on voit, à cause de la ténuité de cette silice, qu'il importe de modérer la vitesse du courant de gaz chlorhydrique durant la chloruration. La nacelle renfermant la silice est introduite dans un étui de verre pour être pesée (1).

On s'assure de la pureté de la silice, en versant dans la nacelle de l'acide fluorhydrique additionné d'une goutte d'acide sulfurique. Dans tous les dosages faits sur le fer et l'acier, la silice a disparu par ce traitement; mais il est

---

(1) Cet étui de verre est mentionné dans le dosage du carbone par la chloruration.

des fontes qui donnent une silice renfermant de faibles quantités de matières terreuses autres que la silice, et provenant vraisemblablement de traces de scories empâtées dans le métal ; car en ce qui concerne l'alumine, la chaux et la magnésie, je ne crois pas qu'on puisse les attribuer à la présence de leurs métaux respectifs dans la fonte. Je n'ai pas encore trouvé de l'aluminium dans la fonte, ni même dans l'acier Wootz, dans lequel on en a signalé une notable proportion.

Il est un moyen de s'assurer de la présence des scories dans les fers carburés, c'est de les soumettre au rouge à l'action du gaz chlorhydrique sans oxydation préalable. Le fer est alors entraîné avec le silicium combiné, et il reste dans la nacelle la scorie mêlée à du carbone et à du graphite ; il y a peut-être là un moyen de déterminer dans une fonte la silice attribuable au silicium uni au fer.

Ainsi, 2 grammes d'acier cémenté et 2 grammes de fer venant de la fonte de Ria pudlée à Unieux, soumis au rouge vif à un courant d'acide chlorhydrique sec, n'ont pas laissé une trace de résidu fixe. J'en ai conclu que ni l'acier, ni le fer ne renfermaient de scorie : la totalité du silicium, dont je rapporterai le dosage, avait été éliminée à l'état de chlorure.

Au contraire, 1 gramme d'une fonte de la Moselle de qualité inférieure a laissé 0,09 de scorie renfermant de la silice, qui certainement ne se trouvait pas dans le métal à l'état de silicium.

DOSAGES DU SILICIUM.

	Fer brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
		Fer de Suède en barre.		
	gr	gr	gr	
I......	1	1,32	0,0035	0,00164
II......	1	1,34	0,0040	0,00187

Fer brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
Fer d'Unieux du puddlage de la fonte de Ria (Pyrénées-Orientales).			
I....... 1^{gr}	$1^{gr},40$	$0^{gr},0020$	$0^{gr},00093$
II...... 2	2,86	0,0038	0,00180
Fer de cardes.			
1	1,32	0,0040	0,00190
Fil de fer très-fin, dit des fleuristes.			
1	1,32	0,0050	0,00230

La silice avait conservé l'aspect filamentaire du fil brûlé sous la moufle.

Acier fondu, en lingot, d'Unieux, marqué à la Cloche.

C'est un produit de qualité supérieure pour la fabrication des outils.

Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
1^{gr}	$1^{gr},38$	$0^{gr},0015$	0,0007

Ainsi cet acier à outils jouissant d'une grande réputation dans le commerce ne renferme pas un millième de silicium; la teneur en carbone combiné est généralement de 0,010.

Acier fondu étiré et cémenté deux fois.

A larges facettes ondulées d'un blanc argentin.

Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
1^{gr}	$1^{gr},36$	$0^{gr},0095$	$0^{gr},0044$

La silice a disparu par l'action de l'acide fluorhydrique. Dans cet acier on avait dosé : carbone combiné 0,0113; graphite 0,0053.

Acier fabriqué en Chine.

Forgé en barres de deux centimètres de côté, assez doux, jugé de qualité très-ordinaire.

Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	
2^{gr}	2^{gr},675	0^{gr},0045	
Après le traitement par l'acide fluorhydrique on a obtenu un résidu pesant....		0,0015	Silicium.
Silice disparue...........		0,0030	0^{gr},0014
Rapportant à 1 gramme d'acier...........			0,0007
On a dosé, carbone combiné.............			0,0065

Acier doux d'Unieux, préparé pour la fabrication des canons de fusils.

Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
1^{gr}	1^{gr},345	0^{gr},0020	0^{gr},00093
On a dosé, carbone combiné............			0^{gr},00450

Cet acier, forgé, avait une densité de 7,887 à 7,897.

Acier fondu étiré pour ressorts de voitures.

Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
1^{gr},5	2^{gr},04	0^{gr},003	0^{gr},00140
Rapportant à 1 gramme...............			0^{gr},00094
On avait dosé, carbone combiné.........			0^{gr},00900

Acier fondu Krupp étiré.

Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
1^{gr}	1^{gr},22	0^{gr},0095	0^{gr}0044

Acier fondu d'Unieux étiré, contenant du tungstène.

Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
1^{gr}	1^{gr},39	0^{gr},0020	0^{gr},00093
On a dosé, carbone combiné..........			0^{gr},00960

M. Damour a dosé le silicium de cet acier au tungstène par la voie humide; 1 gramme a été oxydé par l'acide nitrique, le sesquioxyde repris par l'acide sulfurique additionné d'eau, la dissolution acide évaporée jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches, puis étendue d'eau.

La silice rendue insoluble a été reçue et lavée sur un double filtre, puis calcinée.

Silice et cendres du filtre	gr 0,005	
Cendres du filtre	0,002	Silicium.
Silice retirée	0,003	gr 0,0014

La silice était colorée en rose, indice de la présence d'une faible quantité de sesquioxyde de fer.

Acier de ressorts de montre.

Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
gr 1,051	gr 1,434	gr 0,0010	gr 0,00047
Rapportant à 1 gramme			0,00044
On avait dosé, carbone			0,01090

Dans cette expérience, le courant de gaz chlorhydrique n'a pas été dirigé sur les 1gr,434 d'oxyde sorti de la moufle, mais sur le fer provenant de la réduction de cet oxyde, et renfermant la silice dérivant du silicium et pesant 0gr,001. On avait procédé ainsi dans l'espoir de pouvoir déterminer le carbone d'un acier par la combustion dans le dosage du silicium.

Ainsi 1gr,051 de ressorts de montre a été brulé, et l'oxyde réduit par l'hydrogène dans la nacelle même où avait eu lieu la combustion.

Le fer réduit + la silice	a pesé	gr 1,04000
Le fer + silicium + carbone	»	1,05100
Perte		0,01100
Oxygène acquis par le silicium		0,00053
Perte attribuable au carbone		0,01153
Rapportant à l'unité : carbone		0,01097

nombre qui ne diffère pas de celui du carbone dosé directement.

Ce moyen de doser le carbone par différence ne serait applicable qu'aux aciers fins dans lesquels il n'entre que du fer, du carbone et du silicium, le soufre et le phosphore pouvant être négligés.

Acier indien dit acier Wootz.

L'acier Wootz, d'après le Dr Buchanan, serait obtenu par une cémentation dans le creuset même où l'on opère la fonte. Du fer coupé en petits fragments est mis dans le creuset avec $\frac{1}{10}$ de bois sec. On couvre le mélange avec des feuilles vertes et l'on ferme par un tampon d'argile. En fait, c'est fondre le fer métallique avec $\frac{1}{20}$ de charbon de bois. Les culots d'acier sont refroidis dans les creusets; pour les étirer, on les chauffe dans un feu de charbon donnant une température un peu au-dessous de celle qui déterminerait la fusion, en dirigeant le vent sur le métal; c'est un affinage, une décarburation. Le martelage est exécuté au rouge sombre.

Des analyses faites en Angleterre sur deux échantillons de Wootz étiré en barre ont donné [1] :

	I.	II.
Carbone combiné.......	1,333	1,340
Graphite..............	0,312	»
Silicium..............	0,045	0,042
Soufre................	0,181	0,170
Arsenic...............	0,037	0,036
Fer, par différence.....	98,092	»
	100,000	

Ces analyses n'indiquent point d'aluminium, métal que

[1] *Analyses de Henri Percy* [*Métallurgie*, t. IV, p. 183 (traduction)].

M. Faraday aurait trouvé dans du Wootz (0,013 et 0,07). Karsten n'a pas rencontré d'aluminium dans le Wootz.

I. *Wootz de la collection de l'École des Mines.* — L'échantillon que m'a confié M. Gruner, inspecteur général, est un culot ayant l'apparence d'un acier fondu très-pur : grains à petites facettes, pas de soufflures, légère dépression au milieu d'une surface rayonnée.

	Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
	gr	gr	gr	gr
I.....	1,5	1,97	0,0020	0,00093
II....	1,5	1,97	0,0020	0,00093

La silice retirée, dans les deux opérations, était blanche, d'une grande ténuité.

	gr
Rapportant à 1^{gr}, silicium.....	0,00062
On a dosé, carbone combiné....	0,01670
Graphite....................	0,00350

La silice (0^{gr},004) retirée dans les deux opérations n'a pas laissé trace de résidu après l'action de l'acide fluorhydrique. Cette pureté de la silice, trouvée dans la nacelle de platine, après la chloruration du fer par le gaz chlorhydrique, s'est présentée le plus ordinairement dans les dosages. J'en ai été d'autant plus surpris, que quelques-uns des fers et aciers examinés contenaient de faibles proportions de phosphore. Je m'attendais, en effet, à rencontrer, dans la silice recueillie, des indices d'oxyde de fer unis à l'acide phosphorique, ou tout au moins des indices d'acide phosphorique, dans la supposition où le gaz chlorhydrique eût chloruré le fer engagé dans le phosphate. Il n'en a rien été; la silice était pure, puisqu'elle disparaissait sous l'influence du fluor, sans laisser la moindre trace d'oxyde de fer ou d'acide phosphorique, qu'il eût été si facile de reconnaître. Il y avait donc lieu de rechercher le

phosphore dans le chlorure de fer entraîné par le courant de gaz chlorhydrique. C'est ce que j'ai fait à l'occasion du dosage du silicium dans le Wootz.

La totalité du chlorure de fer produit dans le tube de platine fut reçue dans 200 centimètres cubes d'eau placés dans le flacon H. Dans la liqueur très-acide, le nitrate ammoniacocérique occasionna un précipité gélatineux, indiquant de la manière la plus nette la présence de l'acide phosphorique, acide qu'avait entraîné le courant de gaz chlorhydrique.

La pureté de la silice trouvée dans la nacelle de platine permet de conclure, avec la plus entière certitude, l'absence de l'aluminium dans le Wootz examiné; car en exposant l'acier sous la moufle, le carbone est éliminé; le silicium, le fer et les métaux unis au fer deviennent des oxydes fixes; l'aluminium, s'il s'en trouvait, serait transformé en alumine. Or, en faisant passer au rouge le gaz chlorhydrique sec sur ce mélange d'oxydes, l'alumine resterait avec la silice. C'est, après tout, un procédé suivi pour séparer l'alumine de l'oxyde de fer.

II. *Acier Wootz remis par M. Peligot.* — C'est un culot homogène du poids de 380 grammes; le grain, la cassure dénotent un acier très-pur; néanmoins de très-habiles ouvriers n'ont pas réussi à le forger.

Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
$1^{gr},5$	$2^{gr},05$	$0^{gr},0025$	$0^{gr},0017$

Dans $1^{gr},5$, on a dosé carbone combiné.... $0^{gr},00225$.
On n'a pas trouvé de graphite.

Dans le chlorure de fer recueilli pendant le dosage du silicium, le réactif cérique de MM. H. Sainte-Claire Deville et Damour a donné l'indice d'une très-faible quantité d'acide phosphorique.

On a eu pour la composition de l'acier Wootz :

	I.	II.
Carbone combiné.....	0,0167	0,0150
Graphite............	0,0035	»
Silicium..........	0,0006	0,0008
Aluminium..........	0,0000	0,0000
Phosphore..........	traces.	traces.
Soufre..............	traces.	traces.
Fer, par différence...	0,9792	0,9842
	1,0000	1,0000

On n'a pas recherché le manganèse.

Fonte grise de Ria (Pyrénées-Orientales).

	Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
I.......	2 gr	2,72 gr	0,060 gr	0,0280 gr
Rapportant à 1 gramme............				0,0140
II.......	2,5	3,40	0,064	
Rapportant à 1 gramme..............				0,0120

La silice a disparu par l'action du fluor.

Fonte blanche de Ria.

A larges facettes, manganésifère.

	Acier brûlé.	Poids.	Silice retirée.	Silicium.
I....	1 gr	1,34 gr	0,0070 gr	0,0033 gr
II....	1	1,34	0,0075	0,0035
III...	1	1,31	0,0065	0,0031
	3		0,0210	0,0099
Rapporté à 1 gramme : moyenne.....				0,0033

La silice, très-blanche, a disparu par l'action du fluor.

La pureté de la silice retirée par le procédé de voie sèche, appliqué dans ces expériences, rend très-vraisem-

blable que, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, le phosphore est entraîné avec le fer. J'ai cru devoir m'assurer qu'il en est réellement ainsi, en examinant comment se comporterait du phosphate de fer soumis, au rouge, à un courant de gaz chlorhydrique. Les expériences ont été assez nombreuses; j'en rapporterai quelques-unes.

1. On a préparé un phosphate de sesquioxyde de fer, en précipitant une dissolution étendue de sesquichlorure par le phosphate de soude. Le précipité gélatineux, lavé à grande eau, a été séché à l'étuve, puis calciné au rouge.

On a mis dans une nacelle de platine un mélange formé de :

Phosphate....................	0gr,2
Oxyde des battitures...........	1,5

La nacelle étant introduite dans un tube de platine, on a fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec, la température du tube ayant été portée au rouge vif.

Deux heures après, la nacelle paraissait vide; elle contenait néanmoins quelques globules vitreux, que l'on reconnut pour du phosphate de soude renfermant un peu de silice, provenant très-probablement du phosphate alcalin avec lequel avait précipité le fer, et qui avait échappé au lavage. On a trouvé, en effet, que le phosphate de fer employé n'était pas exempt de soude, tant il est difficile, sinon impossible de laver complétement un précipité gélatineux. Quant à l'acide phosphorique du phosphate de fer, on l'a retrouvé dans la dissolution de chlorure de fer acide, recueilli dans le flacon H.

2. Pour éviter la perturbation apportée par le phosphate de soude retenu dans le phosphate de fer, préparé par double décomposition, j'ai essayé l'action du courant de gaz chlorhydrique sur un phosphate de fer naturel, la vivianite, en beaux cristaux transparents d'une teinte bleuâtre. La vivianite est composée de :

Acide phosphorique	28,3
Protoxyde de fer	42,0
Eau	28,0
Argile	1,7
	100,0

0gr,1 de vivianite pulvérisée a été mis dans une nacelle de platine placée dans le tube du même métal; on a porté le tube au rouge, et l'on a fait passer le courant de gaz chlorhydrique. En une heure la vivianite avait disparu, à l'exception d'un peu de gangue terreuse dans laquelle il n'y avait ni fer ni acide phosphorique. L'acide de la vivianite a été retrouvé avec le chlorure de fer que l'on avait fait passer dans l'eau du flacon H, ainsi qu'on s'en est assuré par le réactif cérique.

Le phosphate de fer est donc décomposé, à la chaleur rouge, par le gaz chlorhydrique sec, l'acide phosphorique étant entraîné avec le chlorure de fer.

Il résulte de ce fait, qu'en soumettant à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec, à une température élevée et pour en isoler la silice, l'oxyde de fer résultant de la combustion de l'acier ou de la fonte, le phosphore que ces matières peuvent renfermer est éliminé en même temps que le métal.

Je résumerai ici les dosages de silicium exécutés dans le cours de ce travail.

	Silicium.
Fer de Suède	0,00164
»	0,00187
Fer puddlé à Unieux (Loire)	0,00093
»	0,00090
Fer de cardes	0,00190
Fer en fils	0,00230
Acier fondu, marqué *Cloche*	0,00070
Acier fondu et cémenté	0,00440
Acier chinois	0,00070

	Silicium.
Acier fondu, doux, d'Unieux......	0,00093
Acier fondu pour ressorts de voitures.	0,00094
Acier fondu, Krupp étiré,........	0,00440
Acier fondu, au tungstène.........	0,00093
Acier pour ressorts de montres.....	0,00044
Acier Wootz....................	0,00062
Acier Wootz....................	0,00078
Fonte noire de Ria...............	0,0140
»	0,0120
Fonte blanche de Ria............	0,0033
»	0,0035
»	0,0031

SUR LA GERMINATION DES GRAINES OLÉAGINEUSES;

PAR M. A. MÜNTZ.

Le but de ce travail est d'étudier les transformations que subit la matière grasse des graines oléagineuses pendant la germination et la première phase du développement de l'embryon.

La diminution de la matière grasse pendant la germination a été constatée par différents expérimentateurs. Elle paraît remplir le même rôle que la matière amylacée, dont elle est l'équivalent dans certaines semences. Elle a ainsi une double fonction; celle de servir de combustible respiratoire en même temps que de fournir le glucose, point de départ des autres hydrates de carbone qui constituent les éléments essentiels de la jeune plante.

J'ai entrepris dans la première partie de ce Mémoire de rechercher s'il y avait dans le travail végétatif de la germination une décomposition des huiles en glycérine et en acides gras, et, dans le cas affirmatif, si l'un de ces éléments disparaissait avant l'autre.

En soumettant à la putréfaction des graines ou des fruits contenant des matières grasses, il y a production d'acides gras libres [1]; l'huile de coco, formée en grande partie par des acides gras, est extraite après la putréfaction du coco; avant, ce fruit ne contient qu'une huile neutre.

M. Pelouze a vu [2] des graines broyées, enfermées dans des flacons, subir une fermentation lente dont l'effet était d'opérer la dissociation de la matière grasse, qui, au bout de quelques mois, était presque complète dans certaines graines.

On n'a pas recherché ce que devenait la glycérine dans ces circonstances, mais il est probable qu'elle sert au ferment d'élément respiratoire.

La ressemblance de certaines fonctions de l'embryon avec celles des ferments m'a fait supposer qu'une action pareille pouvait avoir lieu pendant la germination. Cette supposition a été entièrement confirmée par les expériences qui vont suivre.

Je n'ai opéré que sur trois espèces de graines, celles du radis, du colza et du pavot; mais je crois qu'on pourra étendre à toutes les graines oléagineuses les faits que j'ai observés.

Les germinations s'effectuaient soit sur du papier à filtrer maintenu humide, soit sur de l'asbeste imbibé d'eau. Elle a eu lieu à l'obscurité, sauf dans la première expérience. La graine germée [3] était épuisée par l'eau bouillante, afin d'enlever la matière soluble qui se serait retrouvée en partie dans l'huile, d'où elle est difficile à extraire.

La solution obtenue était évaporée et l'extrait traité par l'alcool absolu ou par un mélange d'alcool et d'éther. Malgré le soin qu'on a mis à cette recherche, on n'a pu décou-

---

(1) Boussingault, *Économie rurale*, t. I, p. 300 et 307.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLV, p. 319.

(3) Le papier et l'asbeste adhérents aux radicules étaient traités avec la plante.

vrir dans la solution alcoolique aucune trace de glycérine.

Il n'existait donc pas de glycérine libre dans l'organisme de la jeune plante.

Après le traitement par l'eau on desséchait la plante; on la broyait et on l'introduisait dans un tube à déplacement, où elle était épuisée par l'éther. La solution éthérée recueillie dans une capsule était desséchée à 110 degrés. Plus la germination était avancée, plus l'huile obtenue était colorée. On n'a pas réussi à lui enlever cette coloration en la traitant par plusieurs dissolvants. A une époque plus avancée de la germination, l'huile paraissait être de plus en plus épaisse.

On a déterminé approximativement la quantité d'acides gras mis en liberté par des traitements par l'alcool absolu, qui dissout une grande quantité de ces derniers et une petite quantité seulement d'huile neutre, et, d'une manière plus exacte, par le procédé de M. Pelouze [1], en saponifiant la matière grasse obtenue par la chaux monohydratée à 215 degrés et décomposant par l'acide chlorhydrique le savon calcaire. Je me suis encore servi d'une lessive de potasse pour opérer la saponification. Dans ces deux cas les acides gras, bien lavés à l'eau, étaient redissous par l'éther, puis desséchés et pesés.

I. — *Germination du radis à la lumière diffuse* [2].

	Matière grasse obtenue.
	gr
1. 5 grammes de graine non germée..............	1,750
2. 5 grammes de graine après deux jours de germination, la longueur de la tigelle étant $0^{m},003$ à $0^{m},005$....	1,635

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 371.

(2) Pendant la dessiccation, la radicule a acquis une coloration bleue très-prononcée, due probablement à la formation d'une matière semblable à l'indigo : ce fait se rencontre dans différentes plantes, notamment dans le

3. 5 grammes de graine après trois jours de germination, la longueur de la tigelle étant $0^m,008$ à $0^m,012$...	1,535
4. 5 grammes de graine après quatre jours de germination, la longueur de la tigelle étant $0^m,015$ à $0^m,020$; cotylédons commençant à verdir.....................	0,790

La matière grasse de la graine non germée était neutre au papier de tournesol, celle des graines germées avait une réaction fortement acide.

Les huiles obtenues ont été traitées chacune par 6 fois son poids d'alcool absolu qui a dissous :

		Pour 100 d'huile.
	gr	
1...............	0,178	10,17
2...............	0,893	54,62
3...............	1,215	79,25
4...............	0,751	95,06

La proportion d'acide gras libre allait donc en augmentant rapidement.

II. — *Germination du pavot à l'obscurité.*

	Matière grasse obtenue.
	gr
1. 20 grammes de graine non germée............	8,915
2. 20 grammes de graine après deux jours de germination, la longueur de la tigelle étant $0^m,008$ à $0^m,010$....	6,815
3. 20 grammes de graine après quatre jours de germination, la longueur de la tigelle étant $0^m,015$ à $0^m,020$....	3,900

(2 et 3, réaction acide au tournesol.)

Mercurialis perennis. Dans cette germination, comme dans celle du colza, le papier blanc sur lequel les plantes se développaient acquérait une coloration d'un rouge vineux dont les alcalis ne changeaient pas la teinte. Aucune partie de la plante ne présentait cette coloration.

Les huiles obtenues ont été traitées chacune par 6 fois son poids d'alcool absolu qui a dissous :

		Pour 100 d'huile.
1...............	gr 0,975	10,93
2...............	3,640	53,41
3...............	3,770	96,92

III. — *Germination du colza à l'obscurité.*

	Matière grasse obtenue.
1. 20 grammes de graine non germée............	gr 8,540
2. 20 grammes de graine après trois jours de germination, la longueur de la tigelle étant $0^m,015$ à $0^m,020$....	5,235
3. 20 grammes de graine après cinq jours de germination, la longueur de la tigelle étant $0^m,020$ à $0^m,030$....	3,700

(2 et 3, réaction acide au tournesol.)

Les huiles obtenues ont été traitées chacune par 6 fois son poids d'alcool absolu qui a dissous :

		Pour 100 d'huile.
1...............	gr 0,946	11,07
2...............	3,642	69,56
3...............	3,628	98,05

Dans ces deux dernières expériences il y a encore augmentation rapide dans la proportion d'acide libre.

Les quantités de matière soluble dans l'alcool sont loin de représenter les proportions d'acides gras libres, parce que l'alcool lui-même — et surtout quand il est déjà chargé d'acides gras — dissout une certaine quantité d'huile neutre. Mais ces expériences prouvent suffisamment la formation et l'augmentation de l'acide libre.

IV. — *Germination du pavot à l'obscurité.*

On a extrait par l'éther :

1° L'huile de la graine non germée;

2° L'huile de la graine ayant germé pendant trois jours, la longueur de la tigelle étant $0^m,010$ à $0^m,015$;

3° L'huile de la graine ayant germé pendant cinq jours, la longueur de la tigelle étant $0^m,015$ à $0^m,025$.

On a pris 20 grammes de chacune des huiles obtenues, desséchées à 110 degrés, qu'on a saponifiées par la chaux, d'après le procédé que j'ai indiqué.

	Huile employée.	Acides gras obtenus.	Acides gras dosés pour 100 d'huile.
	gr	gr	
1.	20	19,005	95,025
2.	20	19,641	98,205
3.	20	19,842	99,210

V. — *Germination du colza à l'obscurité.*

On a extrait par l'éther :

1° L'huile de la graine non germée;

2° L'huile de la graine ayant germé pendant trois jours, la longueur de la tigelle étant $0^m,015$ à 0,020;

3° L'huile de la graine ayant germé pendant cinq jours, la longueur de la tigelle étant $0^m,020$ à $0^m,030$.

25 grammes de chacune de ces huiles ont été traités comme dans l'expérience IV.

	Huile employée.	Acides gras obtenus.	Acides gras dosés pour 100 d'huile.
	gr	gr	
1	25	23,873	95,492
2.	25	24,482	97,928
3.	25	24,898	99,592

VI. — *Germination du pavot à l'obscurité.*

On a extrait par l'éther :

1° L'huile de la graine non germée;

2° L'huile de la graine ayant germé pendant six jours; la longueur de la tigelle étant $0^m,025$ à $0^m,030$.

20 grammes de chaque huile ont été saponifiés par la potasse.

	Huile employée.	Acides gras obtenus.	Acides gras dosés pour 100 d'huile.
	gr	gr	
1............	20	19,113	95,565
2............	20	19,963	99,815

VII. — *Germination du colza à l'obscurité* [1].

On a extrait par l'éther :

1° L'huile de la graine non germée;

2° L'huile de la graine ayant germé pendant six jours, la longueur de la tigelle étant $0^m,025$ à $0^m,035$.

25 grammes de chaque huile ont été saponifiés par la potasse.

	Huile employée.	Acides gras obtenus.	Acides gras dosés pour 100 d'huile.
	gr	gr	
1............	25	23,913	95,652
2............	26	24,931	99,724

La proportion des acides gras libres augmente donc rapidement pendant la germination. Après cinq ou six jours, la matière grasse des jeunes plantes ne contient donc plus qu'une quantité insignifiante d'huile neutre.

---

(1) Je donne, pour le dosage des acides gras par la saponification, les quatre expériences qui me paraissent mériter le plus de confiance. Les premières tentatives que j'ai faites à ce sujet ne m'ont donné que des résultats peu satisfaisants, le maniement des corps gras exigeant une grande habitude quand il faut opérer avec précision.

Les recherches de différents auteurs [1] tendent à prouver que, pendant la germination des graines oléagineuses, c'est la matière grasse qui fournit le glucose d'où dérivent les autres hydrates de carbone, principaux éléments de développement de l'embryon [2]. Elle remplirait ainsi un rôle absolument identique à celui de la matière amylacée dans les graines qui en contiennent.

Il m'a paru intéressant d'examiner si, pour arriver à cette transformation les acides gras ne passaient pas par un état intermédiaire, et, dans le cas affirmatif, quel serait le corps ainsi produit. C'est le but que je me suis proposé dans cette seconde partie de mon travail.

D'un coté la propriété des acides gras d'absorber de l'oxygène et de se transformer en des composés analogues aux résines, de l'autre la composition des résines, qui peut être considérée, surtout au point de vue de la teneur en oxygène, comme intermédiaire entre celle des acides gras et celle des hydrates de carbone, m'ont fait supposer que l'état de résine pouvait être la première transformation que subiraient ces acides par une sorte de combustion incomplète.

Mes recherches ont été dirigés dans ce sens, et l'analyse organique m'a paru le procédé le plus propre à constater s'il y avait une absorption d'oxygène.

Th. de Saussure, dans un travail sur la germination des graines oléagineuses [3], fait voir que ces graines se distinguent des graines amylacées en absorbant, pour germer, une quantité d'oxygène très-supérieure à celle de l'acide

---

(1) J. Sachs, *Physiologie végétale,* traduction Micheli. — Peters, *Landw. Versuchsstat,* 1861, fascicule VII, p. 1. — Fleury, *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. IV, p. 38.

(2) D'autres expérimentateurs ont établi la transformation inverse des hydrates de carbone en matière grasse pendant la maturation des graines. (H. von Mohl, *Die Vegetabilische Zelle,* p. 250.— S. de Luca, *Comptes rendus,* 1862, p. 506; etc.)

(3) *Bibliothèque universelle de Genève,* t. XL, p. 368.

carbonique qui se produit en même temps. M. Fleury [1], s'appuyant sur le travail de Saussure, dit que l'action de l'hydrogène pourrait se borner à brûler le carbone et l'hydrogène en excès dans les corps gras pour les amener à la composition des hydrates de carbone; mais que l'expérience avait montré que l'action oxydante allait plus loin et qu'elle fixait l'oxygène sur la matière grasse. Aucune expérience directe n'a cependant été faite pour prouver cette supposition, et le fait de l'absorption d'oxygène par la graine n'implique pas nécessairement une oxydation de la matière grasse; il m'a donc semblé utile de traiter cette question directement.

Les acides gras sur lesquels j'opérais étaient obtenus de la manière suivante. La graine, germée ou non, était épuisée par l'eau bouillante [2], séchée et broyée puis traitée par l'éther. L'huile obtenue était saponifiée par une lessive de potasse; le savon formé, décomposé par l'acide chlorhydrique, et l'acide gras, lavé à l'eau, dissous par l'éther et séché.

Dans toute cette série d'opérations j'ai cherché à éviter antant que possible le contact de l'air, qui, en introduisant de l'oxygène dans la matière grasse aurait jeté des incertitudes sur les résultats.

Les savons de résine et les savons gras se distinguent entre eux en ce que les premiers ne sont pas précipités de leurs dissolutions par le sel marin, tandis que les seconds le sont entièrement. Le savon obtenu de l'huile de la graine non germée et celui provenant de l'huile de graines qui avaient

---

[1] Mémoire cité.

[2] Pour les graines non germées, cette précaution n'était pas indispensable; je ne l'ai employée qu'afin que tous les acides gras sur lesquels j'opérais eussent un mode de préparation absolument identique. C'est par la même considération que j'ai saponifié l'huile des graines dont la germination était avancée, quoique j'aie montré qu'elle était uniquement composée d'acides gras.

germé pendant dix jours étaient tous les deux entièrement précipités par une dissolution de chlorure de sodium. Cette première distinction n'existe donc pas entre les acides correspondants à ces savons.

L'analyse organique n'a pas non plus révélé une différence très-considérable dans leur composition; cependant cette différence existe, et les résultats que je vais exposer montrent nettement qu'il y a une absorption lente, mais progressive, d'oxygène par les acides gras pendant l'accroissement de l'embryon. Cette absorption ne leur a fait gagner que 2 à 3 pour 100 d'oxygène, quantité beaucoup trop faible pour les convertir en résines.

Je n'ai fait aucune recherche sur la nature des huiles ou des acides gras, ne voulant pas dépasser les limites que j'avais assignées à mon travail. Les acides oléique, margarique et brassicique (?) du colza devaient former la presque totalité des acides sur lesquels j'opérais. J'ai, du reste, considéré l'action oxydante dans son ensemble, quoiqu'elle ait surtout dû porter sur l'acide oléique, qui absorbe l'oxygène avec une grande facilité.

I. *Acides gras du colza avant la germination.* — Couleur légèrement ambrée; liquides à 20 degrés; au-dessous de 20 degrés, il se forme quelques aiguilles; au dessous de 15 degrés, presque toute la masse est prise en cristaux.

Matière employée........................... $0^{gr},4055$

ont donné :

Eau..................	$0^{gr},430$
Acide carbonique.......	1,140

Composition centésimale.

C........	76,67
H.......	11,78
O.......	11,55

II. *Acides gras du colza après trois jours de germination* (1). — Longueur de la tigelle $0^m,005$ à $0^m,008$; liquides de 15 à 20 degrés; sensiblement colorés.

Matière employée....	$0^{gr},4120$

ont donné :

Eau..................	$0^{gr},424$
Acide carbonique.......	1,127

Composition centésimale.

C........	74,60
H.......	11,43
O.......	13,97

III. *Acides gras du colza après six jours de germination.* — Liquides à 15 degrés; coloration olive; longueur de la tigelle $0^m,015$ à $0^m,030$.

Matière employée........................	$0^{gr},4085$

ont donné :

Eau..................	$0^{gr},423$
Acide carbonique.......	1,111

Composition centésimale.

C........	74,17
H.......	11,50
O.......	14,33

IV. *Acides gras du colza après dix jours de germination.* — Liquides à 15 degrés; coloration olive foncé; longueur de la tigelle $0^m,040$ à $0^m,050$.

Matière employée........................	$0^{gr},4380$

ont donné :

Eau..................	$0^{gr},455$
Acide carbonique.......	1,186

(1) Cette germination et les suivantes ont eu lieu à l'obscurité.

Composition centésimale.

C.......	73,85
H.......	11,31
O.......	14,84

V. *Acides gras du pavot avant la germination.* — Incolores; déposant entre 15 et 20 degrés des cristaux blancs.

Matière employée....................... $0^{gr},4435$

ont donné :

Eau..................	$0^{gr},465$
Acide carbonique.......	1,235

Composition centésimale.

C........	75,94
H........	11,65
O........	12,41

VI. *Acides gras du pavot après six jours de germination.* — Liquides de 15 à 20 degrés; peu colorés; longueur de la tigelle $0^{m},015$ à $0^{m},025$.

Matière employée.......................... $0^{gr},4380$

ont donné :

Eau.................	$0^{gr},445$
Acide carbonique.......	1,205

Composition centésimale.

C........	75,03
H.......	11,29
O.......	13,68

VII. *Acides gras du pavot après dix jours de germination.* — Liquides à 15 degrés; sensiblement colorés; longueur de la tigelle $0^{m},025$ à $0^{m},035$.

Matière employée.......................... $0^{gr},4205$

ont donné :

Eau..................	$0^{gr},420$
Acide carbonique.......	1,149

Composition centésimale.

C.	74,52
H	11,09
O	14,39

Tous ces nombres sont résumés dans le tableau suivant :

	AVANT la germination.	APRÈS trois jours de germination.	APRÈS six jours de germination.	APRÈS dix jours de germination.
Acides gras du colza.				
Carbone	76,67	74,60	74,17	73,85
Hydrogène	11,78	11,43	11,50	11,31
Oxygène	11,55	13,97	14,33	14,84
	100,00	100,00	100,00	100,00
Acides gras du pavot.				
Carbone	75,94	"	75,03	74,52
Hydrogène	11,65	"	11,29	11,09
Oxygène	12,41	"	13,68	14,39
	100,00	"	100,00	100,00

On remarque qu'à mesure que la germination avance, l'oxygène augmente et le carbone diminue; l'hydrogène ne paraît diminuer que dans une proportion très-faible.

Je ne chercherai à tirer aucune déduction théorique de ce travail, me bornant à exposer les résultats que j'ai obtenus, savoir que :

1° Pendant la germination des graines oléagineuses, la matière grasse se dédouble progressivement en glycérine et en acides gras;

2° La glycérine disparaît à mesure qu'elle est mise en liberté;

3° A une certaine époque la jeune plante ne contient plus que des acides gras libres ;

4° Par l'accroissement de l'embryon, ces acides gras subissent une absorption lente, mais progressive, d'oxygène, qui, dans les limites dans lesquelles j'ai opéré, n'a pas dépassé 3 à 4 pour 100.

REVUE

DES

TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,

Maître de conférences à l'École Normale.

SUR L'INDUCTION.

1. Introduction.

Les courants induits ne se produisent que lorsque le courant inducteur change ou d'*intensité* ou de *position*. Sous le rapport de leur origine, on peut donc les diviser en deux classes. Dans tout ce qui va suivre, nous ne considérerons que la première, c'est-à-dire que nous supposerons toujours le circuit inducteur immobile.

Les principales variations d'intensité du courant inducteur ont lieu quand il commence et quand il finit : c'est ce qu'on appelle l'*état variable* du courant. Quand le courant inducteur *commence*, il produit un courant induit *inverse : courant de fermeture*. Quand le courant inducteur *finit*, il produit un courant induit *direct : courant d'ouverture*. Les deux courants induits peuvent se développer ou dans un circuit voisin ou dans le circuit inducteur lui-même : dans ce dernier cas, on les appelle des *extracourants*.

On a reconnu tout d'abord que *les deux courants induits, direct et inverse, sont égaux en quantité et inégaux en tension*. Cela veut dire qu'ils produisent les mêmes effets sur les appareils disposés pour mesurer la quantité du courant, et ces appareils sont au nombre de deux seulement, le galvanomètre et le voltamètre; mais qu'il n'en est plus de même toutes les fois que le courant a de grandes résistances à vaincre, comme la résistance de l'air (étincelle), ou celle du corps humain (commotion), ou la force coërcitive d'un barreau d'acier (aimantation). Dans ces trois cas, le courant direct se montre supérieur au courant inverse, et c'est ce qu'on veut exprimer en disant qu'il a plus de tension. L'étin-

celle, la commotion, l'aimantation se prêtent difficilement à des mesures précises. Il est une autre classe de phénomènes pouvant être mesurés avec certitude, qui ne dépendent pas uniquement de la quantité du courant, ce sont ceux dans lesquels l'effet est proportionnel au carré de l'intensité. Tels sont les effets calorifiques assujettis à la loi de Joule et les effets électrodynamiques qui suivent la loi de Weber, comme nous l'avons montré dans la précédente Revue (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 496 et 498).

Je viens d'écrire trois mots dont il importe d'avoir une définition nette, sous peine de ne rien comprendre à la théorie des courants induits. Ce sont les mots : *intensité, quantité, tension.*

Quand un courant est arrivé à l'état permanent, quand il ne varie plus, s'il parcourt un circuit simple, chacune des tranches de ce circuit est traversée par la même quantité d'électricité dans le même temps, et l'on appelle *intensité* la quantité d'électricité qui traverse chaque tranche dans l'unité de temps, dans une seconde par exemple : c'est ce qu'on appelle le *débit* ou la *dépense* par seconde dans un courant d'eau ou de gaz dont le régime est établi. C'est cette dépense qui est en raison directe de la force électromotrice et en raison inverse de la résistance, d'après la la formule d'Ohm :

$$I = \frac{E}{R}.$$

Lorsque le courant est constant, la *quantité* d'électricité transportée dans un certain temps θ est $I\theta$, et si le temps est égal à un, cette quantité est I. De sorte que les mots *intensité* et *quantité* peuvent être pris l'un pour l'autre dans ce cas, mais seulement dans ce cas. Si, au contraire, le courant est variable, l'intensité l'est aussi : c'est, à chaque instant, la quantité d'électricité que le courant transporterait par seconde s'il restait indéfiniment dans l'état où il est à cet instant là. Mais cet état, au lieu d'être constant, ne dure qu'un temps infiniment petit dt. Si donc on désigne par i l'intensité au temps t, la quantité d'électricité transportée dans le temps dt sera $i\,dt$, et la quantité totale sera

$$q = \int i\,dt,$$

en étendant cette intégrale à toute la durée du courant.

On peut chercher à représenter les variations du courant par une courbe dont l'abscisse serait le temps et l'ordonnée l'*intensité*; la *quantité* du courant serait l'aire de la courbe; mais alors qu'est-ce qui représenterait la *tension?* Les courbes des deux courants induits doivent avoir la même aire, puisque les deux courants sont égaux en quantité; mais ces courbes ne sont pas identiques pour cela. Il est possible que l'ordonnée maximum soit bien plus grande pour le courant direct que pour le courant inverse, et ainsi s'expliquerait la supériorité des effets du premier courant dans le cas de grandes résistances à surmonter. L'étude des courants induits va nous apprendre en effet que le courant direct atteint une intensité maximum bien supérieure à celle du courant inverse : c'est cette intensité maximum qui caractérise la tension.

Ainsi, en résumé, quand on sera parvenu à tracer la courbe des courants induits, en prenant pour abscisse le temps et pour ordonnée l'*intensité*, la *tension* sera indiqnée par l'ordonnée maximum, et la *quantité* sera représentée par l'aire de la courbe.

Ceci étant bien compris, la classification des effets des courants induits sera très-nette. On verra de suite qu'il faut les grouper sous trois catégories :

1° Ceux qui sont proportionnels à la quantité $\int i\,dt$, et qui sont les mêmes pour les deux courants, direct et inverse : ce sont les effets *galvanométriques* et *chimiques;*

2° Ceux qui sont proportionnels au carré de l'intensité $\int i^2\,dt$: ce sont les effets *thermiques* et *électrodynamiques;*

3° Ceux qu'on appelle les *effets de tension* et qui paraissent dépendre surtout du maximum de l'intensité : ce sont les effets *physiologiques*, *lumineux* et d'*aimantation*.

Les intégrales précédentes doivent être étendues à toute la durée des courants induits; mais quelle est cette durée? Théoriquement, elle peut être infinie; pratiquement, elle est très-petite. Quand un courant s'établit dans un fil conducteur, il produit un extracourant inverse qui le diminue; il ne peut donc pas s'accroître sans diminuer, et l'état permanent ne s'établira qu'après un temps infini; le courant induit, qu'il produira pendant toute la durée de son état variable, aura donc lui-même une durée in-

finie : voilà la théorie. Mais il pourra se faire que le courant inducteur arrive en très-peu de temps à un état très-voisin de son état permanent, de sorte que la différence ne soit plus appréciable à nos instruments : le courant induit ne sera alors sensible que pendant un temps très-court, et sa durée mesurable sera très-petite. C'est précisément ce que l'expérience nous apprend et ce qu'on exprime en disant que les courants induits sont *instantanés*. Ainsi la courbe d'intensité s'étend à l'infini, mais son ordonnée devient inappréciable au bout d'un temps très-court, et c'est l'aire de la courbe, depuis son origine jusqu'à cette ordonnée, qui représente la quantité mesurable du courant. Cette aire est la même pour les deux courants, direct et inverse; mais comme le premier a une tension ou une ordonnée maximum plus grande que le second, il faut nécessairement, pour l'égalité des aires, que la base de sa courbe soit plus petite, c'est-à-dire que le courant direct ait une durée moindre que l'inverse : si la tension est plus grande, la durée est plus petite, et réciproquement.

Les courants induits étant instantanés, il semble qu'on peut déterminer leur durée par le procédé de Weber, que j'ai indiqué dans la dernière Revue (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, p. 499). C'est, en effet, de cette manière qu'a opéré Rijke pour mesurer la durée des deux extracourants, et il est arrivé à cette conclusion, que le direct dure plus que l'inverse (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 57). Cette conclusion est inadmissible, elle est en contradiction avec tous les autres faits connus, et si je la rappelle, c'est parce que d'abord c'est une erreur qu'il faut faire disparaître, et ensuite c'est parce qu'elle est un exemple de la mauvaise application qu'on peut faire de la méthode de Weber.

Cette méthode consiste, en effet, à faire passer un même courant instantané, de durée θ, dans un galvanomètre et dans un électrodynamomètre. Les indications du premier instrument font connaître $\int_0^\theta i\,dt$, et celles du second $\int_0^\theta i^2 dt$. Si l'intensité était constante, on aurait ainsi la mesure de $I\theta$ et de $I^2\theta$, et l'on en déduirait I et θ par le calcul que nous avons rapporté. Mais cette supposition est inadmissible pour les courants induits. On peut

toujours, il est vrai, considérer une intensité moyenne I telle que

$$I\theta = \int_0^\theta i\,dt.$$

On peut aussi trouver une autre valeur I' telle que

$$I'^2\theta = \int_0^\theta i^2 dt.$$

Tout cela est juste; mais l'erreur commence quand on suppose $I' = I$; cette supposition, qui ne peut être vraie que si l'intensité est constante, est précisément celle qu'a faite M. Rijke. Son calcul est ainsi entaché d'une erreur fondamentale, et la conclusion qu'il en tire doit être rejetée.

En réalité on ne peut pas se rendre un compte sérieux des propriétés des courants induits sans tracer leurs courbes, et c'est là le but de tous les Mémoires que nous allons analyser. Pour tracer cette courbe, il faut pouvoir déterminer expérimentalement l'abscisse et l'ordonnée, c'est-à-dire le temps et l'intensité. Le temps se détermine par des méthodes chronométriques variées : mais la mesure d'une intensité variable n'est pas abordable par l'expérience; on ne peut mesurer que la quantité du courant, c'est-à-dire l'aire de la courbe, et il faut alors en déduire par le calcul l'ordonnée de la courbe ou l'intensité.

Quant à la quantité des courants instantanés, elle peut se mesurer expérimentalement, à l'aide du galvanomètre, par deux procédés :

1° On peut faire passer dans le galvanomètre une série de courants de même sens à des intervalles assez rapprochés pour que l'aiguille aimantée prenne une déviation constante : cette déviation fait alors connaître $n\int_0^t i\,dt$, en désignant par n le nombre connu des courants reçus par seconde;

2° On peut aussi n'envoyer qu'un seul courant dans le galvanomètre, et mesurer l'arc d'impulsion α. Nous avons vu dans notre dernière Revue (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, p. 500) qu'en désignant par C une constante, on avait, suivant

que α est petit ou grand,

$$\int_0^t i\,dt = C\alpha,$$

ou bien

$$\int_0^t i\,dt = 2C\sin\tfrac{1}{2}\alpha.$$

C'est par l'un ou l'autre de ces procédés que tous les auteurs ont mesuré les courants induits. Nous avons sur ces mesures deux travaux récents qui me paraissent offrir un grand intérêt : il sera utile de pouvoir comparer les résultats qu'ils renferment avec ceux qu'avaient fourni des travaux plus anciens dont nous allons d'abord rendre compte.

2. **Mémoire sur l'état variable du courant et sur les extracourants; par M. Helmholtz** ([1]).

M. Helmholtz s'est proposé de calculer *a priori* et d'étudier expérimentalement l'état variable du courant.

Son calcul repose sur cette loi élémentaire : *La force électromotrice du courant induit est à chaque instant proportionnelle à la dérivée de l'intensité du courant inducteur par rapport au temps.* On peut établir cette loi par le raisonnement très-simple que voici :

Soient i et J les intensités variables du courant induit et du courant inducteur au temps t; la quantité d'électricité qui parcourt le circuit induit dans le temps dt est $i\,dt$, et elle dépend de la variation dJ du courant inducteur ; car elle est nulle si le courant inducteur ne varie pas. On peut admettre au moins comme première approximation que les deux quantités sont proportionnelles, et, comme dans tous les cas l'intensité du courant induit est en raison inverse de la résistance du circuit qu'il parcourt, on peut écrire

$$i\,dt = -\frac{p}{R}\,dJ.$$

R est la résistance, p un coefficient quelconque, qui, dans la

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXIII, p. 505-540 (1851).

théorie, s'appelle le *potentiel* du circuit inducteur sur le circuit induit : le signe — est nécessaire puisque i est toujours de signe contraire à dJ. Le produit Ri représente la force électromotrice; en la désignant par ε, on a donc

$$\varepsilon = -p \frac{dJ}{dt}.$$

Cette équation, basée sur des considérations qui sont seulement plausibles, n'a de valeur que si l'expérience en vérifie les conséquences. Disons tout de suite que, si elle est insuffisante pour expliquer les détails, elle rend bien compte des phénomènes généraux, ainsi que nous allons le voir.

1° *Établissement du courant; extracourant inverse ou de fermeture.* — Lorsque le courant s'établit, son intensité i va d'abord en croissant, et pendant tout le temps qu'elle augmente, il se produit un extracourant inverse de force électromotrice $-p \frac{di}{dt}$ qui circule dans le circuit interpolaire lui-même. Si donc on désigne par E la force électromotrice constante de la pile, et par E′ la force électromotrice variable, on aura

$$E' = E - p \frac{di}{dt}.$$

En divisant tous les termes par R, le premier devient l'intensité variable i; le deuxième est l'intensité I du courant arrivé à l'état permanent, et notre équation devient

$$i = I - \frac{p}{R} \frac{di}{dt}.$$

L'intégration de cette équation différentielle donne la valeur de i :

$$i = I\left(1 - e^{-\frac{R}{p}t}\right);$$

e est la base des logarithmes népériens, et t est le temps compté à partir du moment où, le circuit interpolaire étant fermé, le courant a commencé à le parcourir.

On voit que le courant n'atteint son intensité finale I qu'au

bout du temps $t = \infty$. Mais si $\frac{R}{p}$ est grand [1], l'exponentielle tend rapidement vers zéro, et au bout d'un temps très-petit, elle n'a plus qu'une valeur insensible ; le courant est alors permanent pour nos appareils de mesure. Voilà comment il se fait que la durée de l'état variable est théoriquement infinie et pratiquement très-petite.

Comme nous n'avons aucun moyen de mesurer l'intensité variable du courant, il faut chercher sa quantité. En la désignant par Q, nous aurons

$$(1) \qquad Q = \int_0^t i\,dt = It - \frac{pI}{R}\left(1 - e^{-\frac{R}{p}t}\right).$$

Cette expression se compose de deux parties qui correspondent l'une, It, à l'état permanent ; et le reste, à l'extracourant. Pour avoir la quantité totale de l'extracourant, il faut faire, dans cette seconde partie, $t = \infty$, ce qui donne, en désignant cette quantité par F,

$$F = -\frac{pI}{R} = -\frac{pE}{R^2}.$$

La quantité totale de l'extracourant de fermeture est donc proportionnelle à l'intensité finale ou à la force électromotrice du courant de la pile, résultat qui a été établi expérimentalement par Edlund [*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 51 (1849)].

2° *Cessation du courant; extracourant direct ou d'ouverture.* — Si au temps t on supprimait brusquement la pile pour la remplacer par un fil de même résistance, il se produirait un extracourant d'ouverture qui parcourrait le nouveau circuit dans le même sens que le courant primitif; en désignant par i' l'intensité de ce nouveau courant, au bout d'un temps t' compté à partir du moment de la suppression de la pile, nous aurions, d'après la

---

(1) Dans les expériences de M. Helmholtz, $\frac{R}{p}$ était à peu près égal à 200. (Mémoire cité, p. 510.)

loi fondamentale,

$$i' = -\frac{p}{R}\frac{di'}{dt'},$$

d'où

$$i' = ie^{-\frac{R}{p}t'}.$$

La constante de l'intégration a été déterminée de manière que l'extracourant ait pour intensité i lorsque $t' = 0$.

En désignant par O la quantité totale de l'extracourant d'ouverture,

$$O = \int_0^\infty i'\,dt' = \frac{pi}{R}.$$

Si, avant de supprimer la pile, on avait attendu que le courant fût arrivé à l'état permanent, on aurait eu $i = I$, et, par suite,

$$O = \frac{pI}{R} = \frac{pE}{R^2} = -F.$$

L'égalité des quantités des deux extracourants est donc une conséquence de la théorie; elle a été également démontrée par les expériences d'Edlund, citées précédemment.

La valeur de i nous est connue; en la substituant dans celle de O, nous aurons

$$O = \frac{pI}{R}\left(1 - e^{-\frac{R}{p}t}\right).$$

Et en se reportant à l'expression de Q, nous trouvons que

$$(2) \qquad O + Q = It.$$

3° *Vérification expérimentale.* — La méthode expérimentale de M. Helmholtz repose entièrement sur la connaissance des équations (1) et (2). Elle consiste à recueillir dans un galvanomètre le courant Q avant qu'il ne soit arrivé à l'état permanent et, de suite après, l'extracourant O produit par la rupture du premier : le galvanomètre reçoit une impulsion dont la grandeur fait connaître It, et par suite t, puisque I est connu. La durée du courant principal étant déterminée par cette première expérience, on en établit une seconde dans laquelle le galvanomètre reçoit seule-

ment le courant Q; on a alors les deux variables t et Q qui entrent dans l'équation (1), et l'on peut voir si elles y satisfont. Ces combinaisons de courants étaient obtenues à l'aide d'une *bascule* très-compliquée, dont je supprime la description. La seule expérience rapportée par l'auteur a donné des résultats qu'il considère comme d'accord avec la théorie : il faut en conclure que la courbe de l'extracourant est une exponentielle. En désignant, pour abréger, par b une quantité petite et qui diminue avec la résistance du circuit, l'extracourant serait représenté par la formule

$$i' = \mathrm{I}\, b^t \quad (\textit{fig. } 2),$$

et l'état variable du courant par cette autre équation :

$$i = \mathrm{I} - i' = \mathrm{I}(1 - b^t) \quad (\textit{fig. } 1).$$

Fig. 1.

Fig. 2.

3. **Mémoire sur les courants induits proprement dits, par M. C. du Bois-Reymond** [1].

Supposons deux bobines en présence et communiquant l'une avec un galvanomètre (bobine induite), et l'autre avec une pile dont le circuit peut être à volonté ouvert ou fermé (bobine inductrice). Nous désignerons toujours par i l'intensité variable du courant inducteur et par I son intensité limite $\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R}}$: y et z représenteront les intensités variables des courants induits de fermeture (y) et d'ouverture (z). Admettons, pour simplifier, que les deux circuits ont même résistance R et que les deux bobines sont

(1) *Comptes rendus de l'Académie de Berlin*, 26 juin 1862. — *Traité du Galvanisme* de WIEDEMANN, t. II, p. 749.

identiques, et désignons par p et q les coefficients d'induction suivant que le courant se produit dans la bobine inductrice (extra-courant) ou dans la bobine voisine (courant induit proprement dit), ces deux coefficients s'appellent dans la théorie du potentiel : p, le potentiel de la bobine sur elle-même, et q le potentiel de l'une des bobines sur l'autre.

Deux cas sont à considérer :

1° *Courant d'ouverture* ou *direct*, z. — La théorie de ce courant avait déjà été donnée par Helmholtz dans le Mémoire précédent.

Les deux bobines sont en présence; le courant circule dans la bobine inductrice avec son intensité constante $I = \frac{E}{R}$. Tout d'un coup, on ouvre le circuit de la pile : il se forme à l'instant un courant induit dans la seconde bobine, et ce courant ne peut réagir sur la première, puisque celle-ci est ouverte. Ce courant induit a une intensité variable z, et une force électromotrice variable Rz; il produit donc dans son propre circuit un extracourant de force électromotrice $-p\frac{dz}{dt}$, et comme il n'y en a pas d'autre, il faut que l'on ait

$$Rz = -p\frac{dz}{dt},$$

d'où

$$z = Ce^{-\frac{R}{p}t}.$$

Pour déterminer la constante de l'intégration, cherchons la quantité totale du courant d'ouverture; nous trouverons

$$O = \int_0^\infty z\,dt = C\frac{p}{R}.$$

Mais nous avons déjà calculé l'extracourant d'ouverture dans le chapitre précédent, et nous avons trouvé que sa quantité totale était égale à $\frac{p}{R}I$: la seule différence avec le problème actuel consiste en ce que le courant induit circule dans une bobine qui n'est plus la bobine inductrice; il faut donc changer seulement le coefficient

d'induction et écrire

$$0 = \frac{q}{R} I.$$

On en conclut :

$$C = \frac{q}{p} I,$$

d'où

$$z = \frac{q}{p} I e^{-\frac{R}{p} t}.$$

La courbe des intensités est donc encore une exponentielle (*fig* 2). L'intensité est maximum à l'origine ou pour $t = 0$, et alors $z = \frac{q}{p} I$; elle décroît ensuite rapidement et tend vers zéro, la courbe ayant pour asymptote l'axe des temps.

2° *Courant de fermeture* ou *inverse*, y. — Quand le courant de la pile s'établit dans la bobine inductrice, celle-ci est parcourue par un courant de force électromotrice iR, qui produit dans la seconde bobine une force électromotrice yR. Mais ces deux forces sont complexes par suite des phénomènes de l'induction, chacun des deux courants réagissant sur lui-même et sur le circuit voisin.

En effet, la force électromotrice iR du courant inducteur se compose de trois parties : 1° celle de la pile E, 2° celle de l'extra-courant $-p\frac{di}{dt}$, 3° celle du courant induit par la seconde bobine sur la première, $-q\frac{dy}{dt}$. On a donc d'abord

$$iR = E - p\frac{di}{dt} - q\frac{dy}{dt}.$$

La force électromotrice yR du courant induit se compose de deux parties : 1° celle du courant induit par la première bobine sur la seconde, $-q\frac{di}{dt}$, 2° celle de l'extracourant $-p\frac{dy}{dt}$. On a donc en second lieu

$$yR = -q\frac{di}{dt} - p\frac{dy}{dt}.$$

En intégrant ces deux équations différentielle simultanées, se rappelant que $\frac{E}{R} = I$, et déterminant les constantes de l'intégrale par les conditions initiales du problème, on trouve :

$$i = I - \frac{I}{2}\left(e^{-\frac{Rt}{p+q}} + e^{-\frac{Rt}{p-q}}\right)$$

$$y = -\frac{I}{2}\left(e^{-\frac{Rt}{p+q}} - e^{-\frac{Rt}{p-q}}\right).$$

Remarquons d'abord, pour n'y plus revenir, que la quantité totale du courant inverse

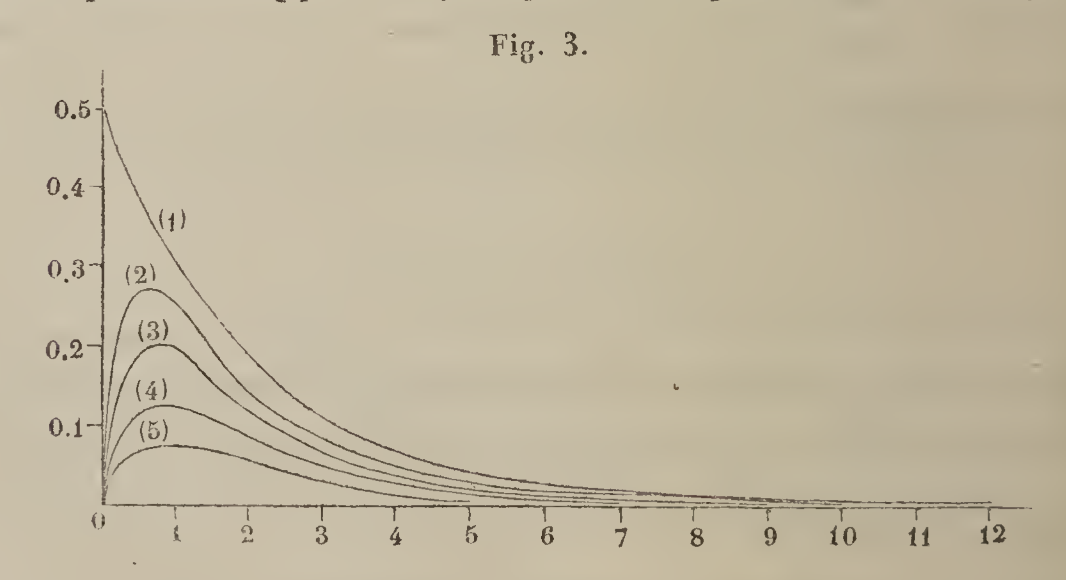
$$F = \int_0^\infty y\,dt = -\frac{q}{R}I = -Q,$$

c'est-à-dire que les deux courants direct et inverse sont égaux en quantité, ce qui est une des lois fondamentales de l'induction.

En prenant pour abscisses les temps et pour ordonnées les intensités, la première équation nous permet de tracer la courbe de l'état variable du courant : c'est une exponentielle composée, qui ne diffère pas sensiblement de celle qu'a trouvée M. Helmholtz pour le cas d'une seule bobine (*fig.* 1).

La seconde équation fait connaître y et permet de tracer la courbe du courant induit de fermeture. Cette courbe a une forme qui dépend du rapport de p à q. Les cinq courbes de la *fig.* 3

Fig. 3.



correspondent à des valeurs de $\frac{p}{q}$ égales à 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3 et 5, c'est-

à-dire à des inductions de plus en plus faibles. Elles montrent que l'intensité s'affaiblit avec le coefficient d'induction, et qu'elle atteint de plus en plus tard sa valeur maximum [1]. Ce dernier résultat est indiqué par le calcul, car l'époque θ du maximum devant annuler la dérivée $\frac{dy}{dt}$, est donnée par l'équation :

$$\theta = \frac{p^2 - q^2}{2Rq} \log \left(\frac{p+q}{p-q}\right),$$

qui montre que θ est d'autant plus grand que q est plus petit.

Il est un cas limite, celui où $p = q$, qui ne peut jamais être atteint; car il suppose que les deux bobines occupent la même place. Mais on s'en rapproche beaucoup quand les deux fils sont enroulés sur le même noyau : p et q sont alors peu différents; supposons-les égaux, et nous aurons

$$y = -\frac{1}{2} I e^{-\frac{Rt}{2p}}, \text{ pour le courant inverse.}$$

Nous avons trouvé

$$z = + I e^{-\frac{Rt}{p}}, \text{ pour le courant direct.}$$

Dans ce cas, les deux courants atteignent leur maximum à l'origine ou pour $t = 0$. Ce maximum est I pour le courant direct et $\frac{I}{2}$ pour le courant inverse, c'est-à-dire deux fois plus grand pour le premier que pour le second.

Les deux courbes ayant des aires équivalentes, il en résulte que la durée du premier courant doit être moindre que celle du second. Cherchons, en effet, au bout de combien de temps t et t', les intensités des deux courants, seront une fraction $\frac{1}{m}$ du courant inducteur, nous aurons :

$$\text{Pour le courant direct :} \quad \frac{1}{m} = e^{-\frac{Rt}{p}},$$

$$\text{Pour le courant inverse :} \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{2} e^{-\frac{Rt'}{2p}};$$

(1) Sous ce dernier rapport, les courbes 4 et 5 sont mal tracées.

d'où

$$\frac{t'}{t} = 2\left(1 - \frac{\log 2}{\log m}\right).$$

On voit donc que t' est toujours plus grand que t, et qu'à mesure que m augmente, t' tend vers $2t$: Le courant inverse a donc une durée qui est à peu près double de celle du courant direct.

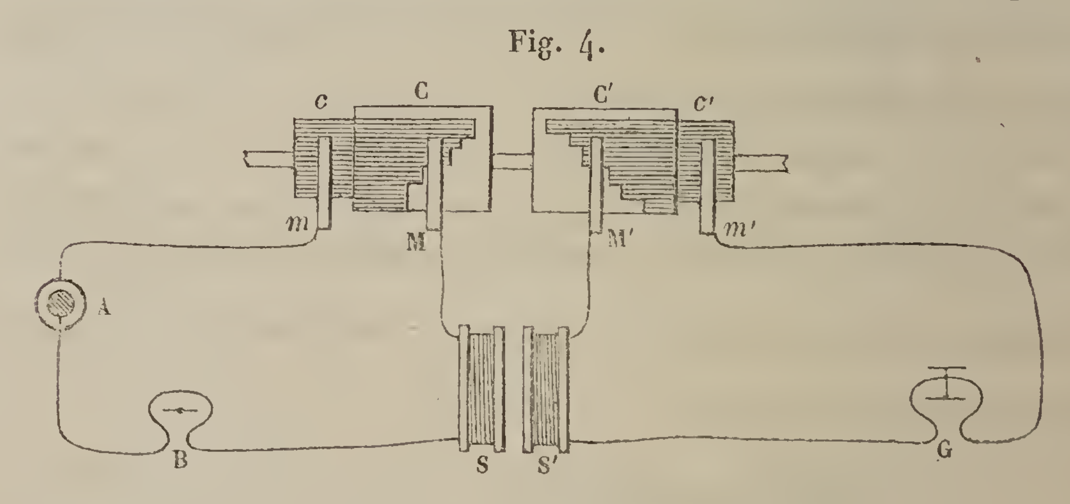
D'une manière générale, tous ces résultats du calcul sont d'accord avec l'expérience ; mais on va voir que, dans les détails, le désaccord est complet, et que la marche du courant est en réalité très-différente de celle qui est indiquée par la théorie.

4. **Mémoire sur la marche des courants induits et des extracourants ; par M. P. Blaserna** (1).

La méthode expérimentale repose essentiellement sur l'emploi de deux appareils, qui sont destinés à mesurer la durée et la quantité du courant.

Le premier appareil, que l'auteur appelle *interrupteur différentiel*, est une modification du disjoncteur déjà employé par Hipp, Beetz et Guillemin, et qui lui-même dérive du rhéotrope de Wartmann (2). Il se compose de deux cylindres en bois montés sur le même axe (*fig.* 4), sur lesquels se trouvent encastrées deux garni-

Fig. 4.



tures en laiton découpées en escalier et communiquant avec des

(1) *Journal des Sciences naturelles et économiques de Palerme*, t. VI, p. 1-135. In-4 (1870).

(2) *Voir* l'histoire des disjoncteurs, en tête du Mémoire de Wartmann (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXII, p. 1).

viroles en cuivre isolées sur l'axe. Ces pièces métalliques sont frottées par les ressorts M, m, M' et m', auxquels aboutissent les conducteurs du circuit inducteur et du circuit induit. Le premier cylindre C est l'interrupteur du circuit inducteur, qui renferme la pile A, la bobine ou spirale S et la boussole des tangentes B : Le deuxième cylindre C' porte l'interrupteur du circuit induit, qui renferme la bobine S' et le galvanomètre G. Le premier cylindre est fixe; le deuxième peut être tourné sur l'axe et il peut être arrêté, au moyen d'une vis, dans une position quelconque par rapport au premier. De même, les ressorts m et m' sont fixes, tandis que les ressorts M et M' peuvent être déplacés latéralement pour frotter une portion convenable des garnitures des cylindres.

On imprimait à l'axe une rotation plus ou moins rapide à l'aide d'un système d'engrenages adapté à l'une de ses extrémités, et dont la vitesse était régularisée par un volant. On mesurait cette vitesse au moyen d'un disque métallique monté sur l'autre extrémité, et qui portait trois cercles concentriques de trous équidistants, comme la syrène de Seebeck. En soufflant contre ces trous à l'aide d'un tube, on produisait un son dont on déterminait la hauteur à l'aide d'un sonomètre préalablement réglé sur un diapazon. On connaissait ainsi le nombre n des tours des cylindres par seconde : ce nombre a varié de 4 à 30.

C'est de ce nombre n que l'on déduisait la durée t du courant. Car si l'on appelle l la longueur, estimée en degrés, de la bande en laiton contre laquelle frotte le ressort variable M', on a pour la durée du contact

$$t = \frac{l}{360\,n}.$$

On pouvait répondre du $\frac{1}{10000}$ de seconde, qui est l'unité adoptée par l'auteur. Mais ceci suppose les contacts parfaits, et il a fallu s'assurer par divers procédés que cette condition était exactement remplie.

Le courant inducteur était mesuré à l'aide d'une boussole des tangentes ou d'une boussole de Wiedemann, et le courant induit, à l'aide d'un galvanomètre à aiguilles astatiques : ces trois instruments étaient gradués par comparaison avec une boussole des sinus. Cette comparaison a fait voir que pour la boussole des tan-

gentes la correction de Despretz était insuffisante (*voir* notre dernière revue n° 10).

Les aiguilles des deux instruments prenaient une déviation fixe, à cause de la rapidité des interruptions, et cette déviation faisait connaître Q ou la quantité d'électricité transportée par les n courants qui avaient traversé le galvanomètre dans une seconde : en divisant cette quantité totale par n, on avait la quantité q de chaque courant.

$$q = \frac{Q}{n} = \int_0^t i dt.$$

Nous voilà donc en possession des coordonnées q et t, et, par conséquent, nous pouvons tracer par points la courbe des quantités du courant; il faut ensuite en déduire la courbe des intensités, et voici comment :

Supposons que la courbe des intensités soit connue, et qu'aux différentes abscisses $t_1, t_2, t_3, \ldots$ de cette courbe nous ayons élevé les ordonnées $i_1, i_2, i_3, \ldots$, l'aire de la courbe jusqu'à ces ordonnées serait $q_1, q_2, q_3, \ldots$, et les variations de cette aire seraient représentées par la surface des trapèzes compris entre deux ordonnées consécutives. On aurait donc ;

1re aire segmentaire (triangle) $\dfrac{i_1 t_1}{2} = q_1$

2e aire segmentaire (trapèze) $(t_2 - t_1)\left(\dfrac{i_1 + i_2}{2}\right) = q_2 - q_1$

3e aire segmentaire (trapèze) $(t_3 - t_2)\left(\dfrac{i_2 + i_3}{2}\right) = q_3 - q_2$ etc.

Toutes les quantités $q_1, q_2, q_3, \ldots$ étant données par l'expérience, on voit que ces équations permettent d'en déduire successivement $i_1, i_2, i_3, \ldots$, c'est-à-dire les éléments nécessaires pour construire par points la courbe des intensités.

Passons maintenant aux expériences.

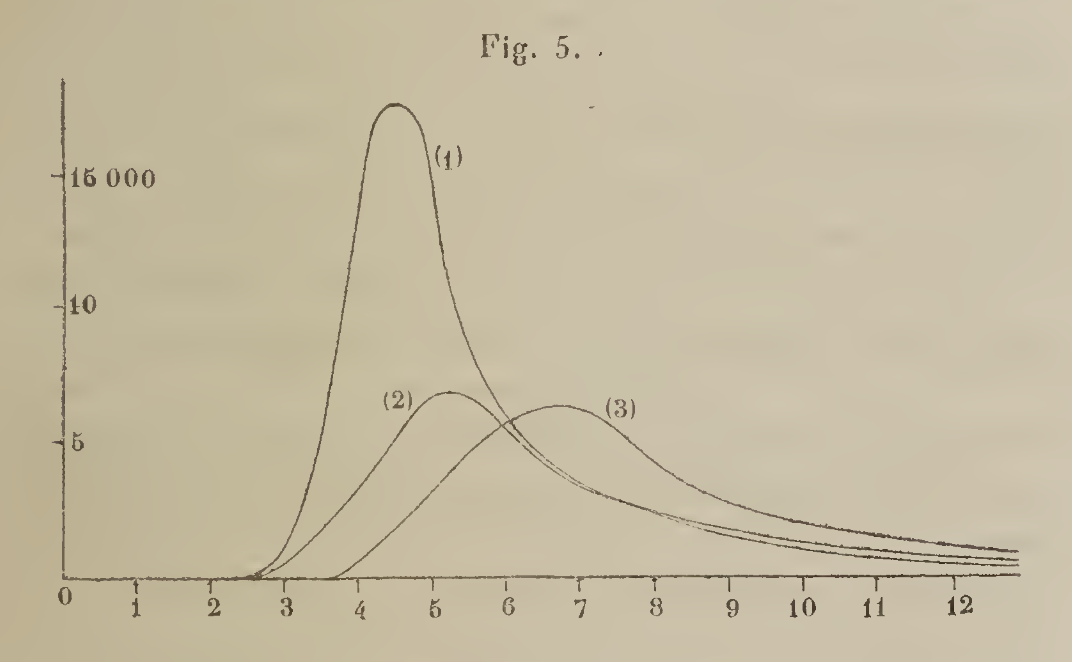
1° *Courant induit de fermeture ou inverse.* — Fixons le cylindre mobile C' (*fig.* 4) de manière que les deux ressorts M et M' ferment les deux circuits en même temps : puis plaçons ces ressorts de telle sorte que le premier frotte la garniture métallique sur une

bande plus grande que le second. Il en résultera que le circuit induit, se fermant en même temps que l'inducteur et s'ouvrant avant lui, ne pourra recevoir que le courant de fermeture.

L'auteur a fait une première expérience pour s'assurer de la bonté des contacts. Le ressort M frottait sur une bande de 180 degrés et M' sur une bande de 150 degrés seulement. Le contact de M' devait durer assez longtemps pour que le courant induit pût s'établir complétement, et, par conséquent, $q = \frac{Q}{n} = \int_0^\infty i dt$ devait être constant, quelque fut n. C'est en effet ce qui est arrivé pour des valeurs de n comprises entre 4 et 30 tours, ou pour des valeurs de t comprises entre $\frac{1}{12}$ et $\frac{1}{72}$ de seconde. De là résultent deux conséquences : la première, c'est que le courant induit de fermeture dure moins de $\frac{1}{72}$ de seconde, et la seconde, c'est que les contacts sont parfaits pour toutes les vitesses employées.

Quand il a voulu mesurer le courant induit, l'auteur a laissé le ressort M sur un contact d'environ 60 degrés; il a fait frotter le ressort M' sur un contact beaucoup plus petit, dont la grandeur était mesurée avec soin; elle était de 2°,2. Il mesurait dans chaque expérience n et Q d'où il concluait t et q. Il avait ainsi pour chaque expérience les coordonnées de la courbe des quantités, et

Fig. 5.



il en déduisait la courbe des intensités. La *fig.* 5 représente trois de ces courbes correspondant aux conditions suivantes :

Dans la première, la distance des bobines était de 1 centimètre.

Dans la deuxième, la distance des bobines était de $2^{cm},3$.

Dans la troisième, la distance était de $2^{cm},3$ mais entre les bobines on avait intercalé un disque de gomme laque.

L'unité de temps est le $\frac{1}{10000}$ de seconde.

La pile était composée de 4 éléments Bunsen : n a varié de 4 à 25, et t de $\frac{2}{10000}$ à $\frac{15}{10000}$ de seconde.

Ces trois courbes ont une forme qui est en général d'accord avec la théorie. Mais elles nous montrent un fait singulier que la théorie ne prévoyait pas, c'est qu'il y a un retard dans l'induction, le courant induit ne commençant pas en même temps que le courant inducteur. Ce retard est de $0'',00025$ dans les deux premières expériences et de $0'',00040$ dans la troisième, d'où l'on voit que l'action inductrice est retardée par l'introduction d'un corps diélectrique (verre, soufre, ou gomme laque) entre les deux bobines. La réalité de ce retard a été constatée par diverses expériences. L'auteur a même cherché à mesurer la vitesse de l'induction dans différents milieux; je ne rapporterai pas ses nombres, parce qu'ils ne me paraissent pas mériter une confiance absolue; mais je pense qu'on ne peut se refuser à accepter sa conclusion générale : l'induction met un certain temps à se propager d'une bobine à l'autre, et ce temps est plus grand lorsque les deux bobines sont séparées par un corps mauvais conducteur.

2° *Courant induit d'ouverture ou direct.* — Le mode d'expérimentation a été à peu près le même que précédemment. Le courant inducteur était toujours fermé sur une bande d'environ 60 degrés; mais celle qui donnait passage au courant induit était réduite à $1°,05$. Le cylindre C' était tourné de manière que le circuit induit se fermât au moment où le courant inducteur s'ouvrait (ou, pour plus de précaution, un instant auparavant). Les courbes de la *fig.* 6, dont les ordonnées sont à une échelle cinq fois plus petite que les précédentes, représentent les résultats obtenus avec une pile de 4 éléments Bunsen, comme dans les premières expériences.

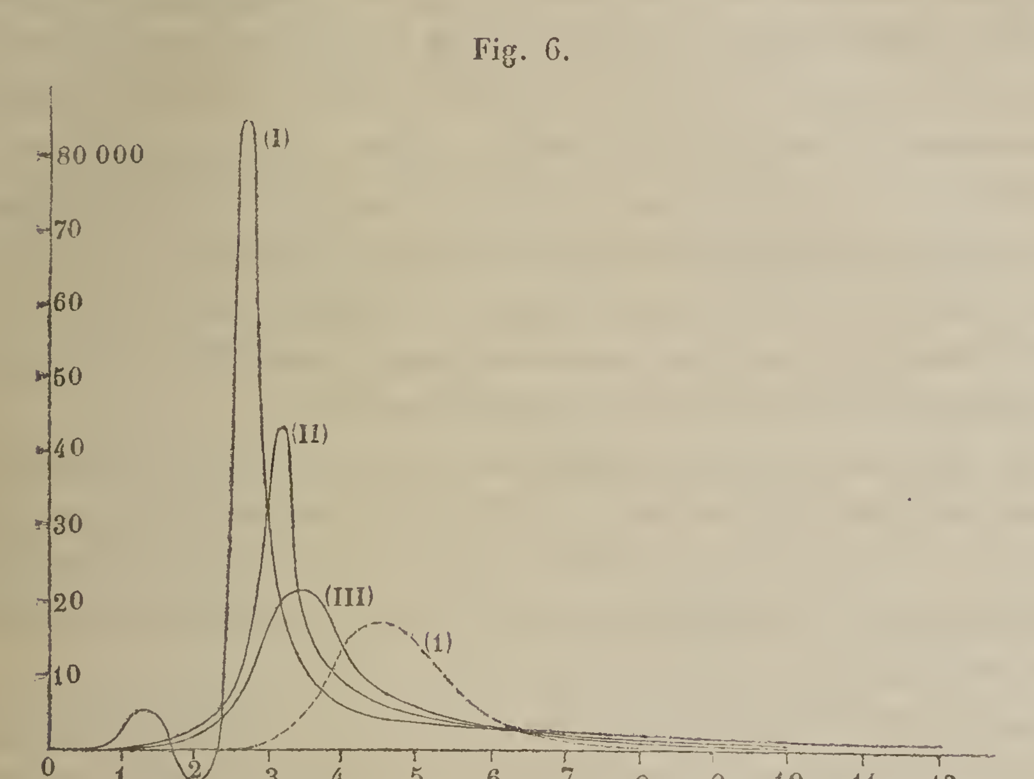
La courbe I correspond à une distance des bobines de 1 centimètre.

La courbe II correspond à une distance des bobines de $3^{cm},5$.

La courbe III correspond à des bobines distantes de $3^{cm},5$ et séparées par un disque de gomme laque.

La courbe ponctuée est la courbe (1) de la *fig.* 5 rapportée à la nouvelle échelle.

Fig. 6.



L'inspection de ces courbes et leur comparaison avec les précédentes, en tenant compte de la différence des échelles, met en évidence les résultats suivants :

1° Il y a encore un retard dans l'induction directe, mais il est moindre que dans l'induction inverse.

2° Ce retard dépend pour les deux courants de la distance des spirales et de la nature des corps interposés.

3° Le courant direct a une tension (intensité maximum) beaucoup plus grande que l'inverse.

4° Sa durée est moindre, c'est-à-dire qu'il tend plus rapidement vers zéro.

5° Quand les bobines sont très-rapprochées, le courant direct commence par une oscillation singulière, qu'il importe de bien constater. Mais comme nous en rencontrerons de nombreux exemples tout à l'heure, nous verrons comment ces oscillations peuvent être signalées avec certitude sur la courbe des quantités, qui est donnée directement par l'expérience.

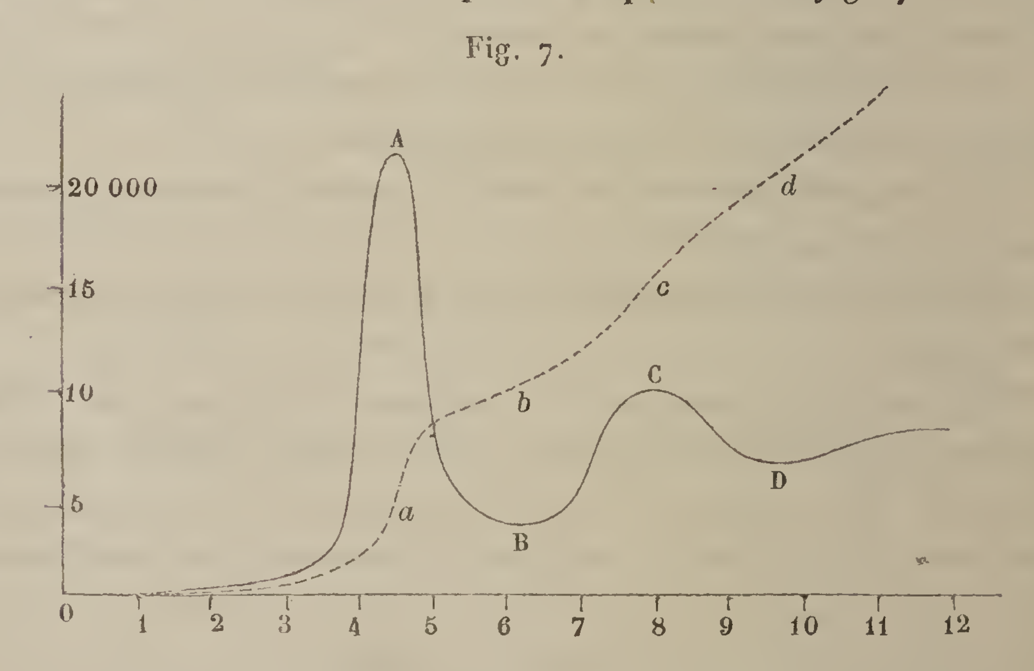
6° L'égalité des quantités des deux courants ne peut pas ressortir de la comparaison des courbes d'intensité : M. Blaserna l'a vérifiée expérimentalement de la manière suivante. Il a fait frotter

le ressort inducteur sur une bande de 60 degrés et le ressort induit sur une bande de 120 degrés, les deux frottements commençant en même temps. Le galvanomètre a alors reçu successivement les deux courants, et ces deux courants étaient complets, tant que la rotation n'était pas trop rapide : aussi vit-on l'aiguille rester immobile. Elle ne commençait à dévier que pour des vitesses assez grandes du cylindre tournant qui ne permettaient pas aux deux courants de s'établir complétement. L'aiguille donne alors une déviation dans le sens de son maximum de sensibilité, phénomène déjà signalé et étudié par M. Poggendorff [1].

3° *Extracourant de fermeture ou inverse.* — Pour déterminer l'état variable du courant qui s'établit dans un fil, il suffit de supprimer le circuit induit M'*m'* (*fig.* 4) et de réduire à une faible longueur la bande métallique sur laquelle frotte le ressort M du courant de la pile ; la longueur adoptée était de 2°,7.

La courbe des quantités, construite avec les données de l'expérience, présente ici un caractère bien tranché ; elle offre toujours une ou plusieurs bosses (gobba), et par conséquent un ou plusieurs points d'inflexion. Or, à chaque point d'inflexion de la courbe des aires, correspond un maximum ou un minimum de la courbe des intensités : chaque bosse de la première correspond donc à une oscillation du courant. Voici par exemple dans la *fig.* 7 les deux

Fig. 7.



courbes correspondant à un courant qui s'établit dans une bobine

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. XLV, p. 353 (1838), et t. LIV, p. 192 (1841).

de grande résistance. Celle des quantités présente trois bosses et quatre points d'inflexion a, b, c, d : celle des intensités a donc trois sinuosités comprises entre les quatre points de même abscisse A, B, C, D.

La forme singulière de ces courbes a été constatée par de nombreuses expériences. Ainsi il faut reconnaître que le courant s'établit dans un fil en passant par une série d'oscillations, et ces oscillations sont d'autant plus nombreuses, que le circuit offre une plus grande résistance. Elles sont retardées par la présence d'un circuit induit voisin. Elles s'affaiblissent considérablement lorsque le courant parcourt un circuit rectiligne, et c'est sans doute pour cette raison que M. Guillemin ne les a pas constatées en étudiant l'état variable du courant dans les fils télégraphiques.

Nous voilà bien loin de la courbe exponentielle indiquée par la théorie et représentée dans la *fig.* 1. Comment se fait-il que les expériences de M. Helmholtz aient confirmé cette théorie? Cela tient, suivant M. Blaserna, à ce qu'il a négligé, comme erreurs insensibles, les différences entre le calcul et l'observation. La courbe expérimentale d'Helmholtz est réellement bosselée lorsqu'on la fait passer par tous les points observés, et alors la courbe des intensités est réellement sinueuse, et ne peut plus être représentée par une équation exponentielle.

4° *Extracourant d'ouverture ou direct.* — L'étude de l'extracourant d'ouverture présente des difficultés considérables, que l'auteur n'a pu surmonter que très-imparfaitement. Je ne décrirai donc pas son procédé, qui est très-compliqué; je me contenterai de rapporter les résultats qu'il a obtenus, en prévenant le lecteur que ces résultats n'offrent pas le même degré de certitude que les précédents.

La courbe des intensités est sinueuse de chaque côté de l'axe des abscisses. L'extracourant direct paraît donc être composé de courants alternativement de sens contraire qui se succèdent avec une grande rapidité; le premier courant, qui est le plus considérable étant toujours positif ou direct.

En résumé le courant commence et finit par une série d'oscillations. La courbe des intensités oscille de chaque coté de l'intensité finale I, quand le courant commence; elle oscille de chaque coté de l'intensité finale zéro, lorsque le courant finit : dans le

premier cas le courant reste toujours positif, dans le second cas il est alternativement positif et négatif (¹).

5. Mémoire sur la marche des courants induits ; par M. S. Lemström (²).

M. Lemström s'est proposé de résoudre le même problème que M. Blaserna ; mais il l'a résolu par une méthode différente qui repose principalement sur l'emploi de la bascule d'Helmholtz. Les courants étaient mesurés à l'aide d'un galvanomètre d'Edlund (³) qui est spécialement caractérisé par ce fait que le système astatique est suspendu par un fil d'argent, au lieu de l'être par un fil de coton. L'équilibre est alors déterminé bien plus par la torsion du fil que par la force directrice de la terre, et il en résulte cet avantage que le zéro est parfaitement fixe, condition impossible à remplir dans nos galvanomètres ordinaires. La déviation, toujours très-petite, se mesurait par la méthode de la réflexion, qui paraît être décidément la méthode préférée par tous les physiciens étrangers, et que nous ferions bien de généraliser en France.

Les procédés de calcul sont toujours les mêmes : la courbe des quantités se détermine par l'expérience, et la courbe des intensités s'en déduit par le calcul.

Je ne reproduirai aucune des nombreuses courbes tracées par l'auteur, parce qu'elles sont en désaccord avec celles que j'ai figurées précédemment, surtout parce qu'elles indiquent une rapidité plus grande dans l'induction inverse que dans l'induction directe. Ce Mémoire est d'une obscurité telle qu'il m'est impossible d'en discuter les résultats; mais comme il est écrit en français, les lecteurs des *Annales* pourront le consulter facilement.

(¹) M. Blaserna a publié lui-même des extraits de son Mémoire dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 1296 (20 décembre 1869), t. LXIX p. 1349 (27 décembre 1869), et t. LXX, p. 154 (24 janvier 1870).

(²) *Mémoire de l'Académie des Sciences de Stockolm*, t. VIII, p. 1-86, in-4 (1870), présenté le 12 mai 1869.

(³) *Comptes rendue de l'Académie de Suède*. 1861 ; nº 2.

NOTE SUR LE COMPENSATEUR A LIQUIDE DE M. BILLET;

Par M. Marcel CROULLEBOIS.

La méthode de détermination des indices que j'ai décrite au cahier des *Annales* du mois de février est due à M. Billet, qui me l'a fait connaître au mois d'octobre 1868. Du reste, le principe en a été nettement posé par lui dans une Communication présentée à l'Académie des Sciences à peu près à la même date. Sachant que je m'occupais depuis quelque temps de l'étude de la dispersion des liquides, le savant professeur avait bien voulu m'autoriser à faire usage du procédé qu'il avait découvert et qui a une grande importance, au moins théorique; en effet, il offre le premier exemple connu dans la science de l'applicaction de la méthode interférentielle d'Arago à la détermination de l'indice absolu des liquides.

C'est donc à M. Billet que revient l'honneur de cette conception ingénieuse : je n'ai fait qu'utiliser la méthode qu'il m'a donnée et que la fatigue de ses yeux ne lui permettait pas d'expérimenter.

Quant à l'instrument dont j'ai fait usage, c'est encore à lui que revient, avec l'honneur de l'invention, le mérite de la première réalisation; pour marquer cette possession indiscutable, je propose aux physiciens de le désigner sous le nom de *Compensateur à liquide de M. Billet*.

Cet instrument a été favorablement accueilli par les savants anglais : il se trouve aujourd'hui entre les mains d'un des plus éminents d'entre eux, M. Spottiswoode, et il aura la bonne fortune de figurer sous ce nom dans le catalogue du futur cabinet de physique de l'université de Cambridge.

L'accueil favorable que beaucoup de physiciens ont fait au compensateur à liquide de M. Billet m'engage à publier une addition importante et très-ingénieuse faite par son préparateur, M. Nodot, et qui augmente notablement la valeur expérimentale de l'instrument. Elle consiste à substituer à la lame antagoniste à épaisseur fixe une lame à épaisseur variable analogue à la pre-

mière : par l'introduction de cet auxiliaire on peut toujours commander la situation du système des franges dans le champ de la vision et toujours présenter à l'œil la partie la plus pure du phénomène. Cette disposition présente plusieurs avantages qui la rendent maintenant, à mon avis, indispensable : d'abord il est possible à l'observateur de compter un plus grand nombre de franges, ce qui rend la mesure plus parfaite; en second lieu, on peut utiliser toute l'échelle des retards ou des avances de la première lame variable, ce qui réduit à néant les causes d'erreur provenant des imperfections des surfaces des verres. D'ailleurs cette addition ne complique pas beaucoup l'instrument et n'augmente pas sensiblement son prix ; car si la première lame demande à être déplacée avec continuité, et par conséquent exige une vis micrométique et un tambour divisé, la seconde peut se passer de ces accessoires.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXII (4e SÉRIE).

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-DEUXIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.